

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 255 079  
A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87110833.8

(51) Int. Cl.4: **C09D 5/08** , C09C 3/12

(22) Anmeldetag: 25.07.87

(30) Priorität: 01.08.86 DE 3626057

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
03.02.88 Patentblatt 88/05

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Quarzwerke GmbH  
Kaskadenweg 40  
D-5020 Frechen(DE)

(72) Erfinder: Grass, Wolfgang, Dipl.-Phys. Dr.  
Am Vogelsang 9  
D-4156 Willich 2(DE)  
Erfinder: Merzbach, Hans-Dieter  
Mohnweg 5  
D-5000 Köln 40(DE)  
Erfinder: Skudelny, Dieter, Dipl.-Ing.  
Winandswiese 32  
D-5020 Frechen(DE)

(74) Vertreter: Palgen, Peter, Dr. et al  
Patentanwälte Kuborn & Dr. Palgen  
Mulvanystasse 2  
D-4000 Düsseldorf(DE)

(54) Als wässrige Kunstharzdispersionen vorliegende Lacke oder Grundierungen mit einem mineralischen Füllstoff.

(57) Feinstteiliger, mit Aminosilan beschichteter Wollastonit wird als korrosionsschützender Füllstoff in als wässrige Kunstharz-Dispersionen vorliegenden Lacken oder Grundierungen verwendet. Durch das Aminosilan wird die innige Verbindung der Füllstoffpartikel mit der Kunststoff-Matrix gefördert und der Barriereeffekt verbessert.

EP 0 255 079 A2

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 722 992 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
24.07.1996 Patentblatt 1996/30

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C09C 3/12, C01B 13/22,  
C09C 3/00, C08K 9/06,  
G03G 9/00, A61K 7/00

(21) Anmeldenummer: 95120194.6

(22) Anmeldetag: 20.12.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB

(30) Priorität: 12.01.1995 DE 19500674

(71) Anmelder: DEGUSSA AG  
D-60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:

- Ettlinger, Manfred, Dr.  
D-63791 Karlstein (DE)
- Hartmann, Werner, Dr.  
D-64832 Babenhausen (DE)
- Kerner, Dieter, Dr.  
Nordland Park, New Jersey 07432 (US)
- Meyer, Jürgen, Dr.  
D-79618 Rheinfelden (DE)

(54) **Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung**

(57) Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

- (a) Organosilane des Types  $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$ ,
- (b)  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$ ,
- (c)  $X_3Si(C_nH_{2n+1})$ ,
- (d)  $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$ ,
- (e)  $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$ ,
- (f)  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$ ,
- (g)  $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$ ,
- (h)  $X_3Si(CH_2)_m-R'$ ,
- (i)  $(R)X_2Si(CH_2)_m-R'$ ,
- (j)  $(R)_2XSi(CH_2)_m-R'$ ,
- (k) Silazane des Types  $R'_2Si-N-SiR_2R'$ ,
- $$\begin{array}{c} | \\ H \end{array}$$

(l) Cyclische Polysiloxane,

(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle.

EP 0 722 992 A1

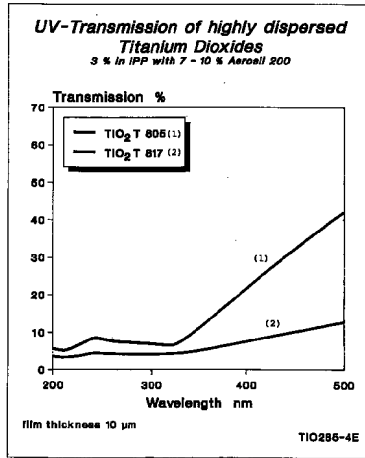


Figure 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, das Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Gegenstand der Erfindung sind oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

(a) Organosilane des Types  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

R = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20

(b) Organosilane des Types  $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

R = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20  
x+y = 3  
x = 1,2  
y = 1,2

(c) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

X = Cl, Br  
n = 1 - 20

(d) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

X = Cl, Br  
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20

(e) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

X = Cl, Br  
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20

(f) Organosilane des Types  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$

R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-  
m = 0,1 - 20  
R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , substituierte Phenylreste)  
 $-\text{C}_4\text{F}_9$ ,  $-\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ ,  $-\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$   
 $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{CH=CH}_2$ ,  
 $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$   
 $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{O})\text{CH}_2$

$-\text{NH-CO-N-CO-}(\text{CH}_2)_5$

$-\text{NH-COO-CH}_3$ ,  $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$   
 $-\text{S}_x\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$

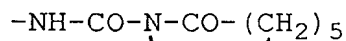
(g) Organosilane des Typs  $(\text{R}'')_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$

R'' = Alkyl  
x+y = 3

x = 1,2

y = 1,2

m = 0,1 bis 20

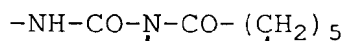
R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

R = Methyl-, Ethyl-

(h) Halogenorganosilane des Types X<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

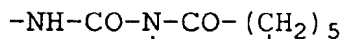
m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>(i) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>XSi(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-

m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>,

wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann

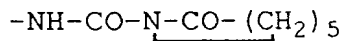
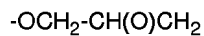
-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>, wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann(j) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>XSi(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

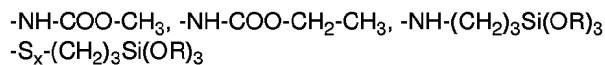
R = Alkyl

m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

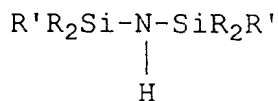


5



(k) Silazane des Types

10



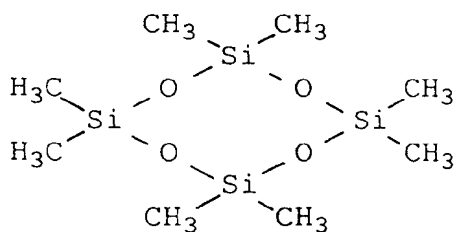
15

R = Alkyl  
R' = Alkyl, Vinyl

20

(l) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5, wobei unter D 3, D 4 und D 5 cyclische Polysiloxane mit 3, 4 oder 5 Einheiten des Typs  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  verstanden wird. Z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4

25

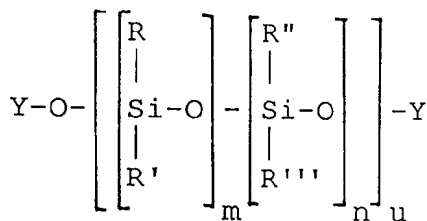


30

35

(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle des Types

40



45

50

m = 0, 1, 2, 3, ... ∞

n = 0, 1, 2, 3, ... ∞

u = 0, 1, 2, 3, ... ∞

Y = CH<sub>3</sub>, H, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> n=1-20

Y = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H

55

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) n=1-20

R = Alkyl, wie C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H

- R' = Alkyl, wie  $C_nH_{2n+1}$ , wobei  $n = 1$  bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste,  $(CH_2)_n-NH_2$ ,  
H
- R'' = Alkyl, wie  $C_nH_{2n+1}$ , wobei  $n = 1$  bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste,  $(CH_2)_n-NH_2$ ,  
H
- 5 R''' = Alkyl, wie  $C_nH_{2n+1}$ , wobei  $n = 1$  bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste,  $(CH_2)_n-NH_2$ ,  
H

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe  $SiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $NbCl_5$ ,  $VOCl_3$ ,  $WOCl_4$ ,  $WCl_6$ ,  $SnCl_4$  und  $GeCl_4$  gemeinsam oder  
10 getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und die pyrogen hergestellten Mischoxide in  
15 einem geeigneten Mischgefäß vorlegt, unter intensivem Mischen die Mischoxide gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsreagenz oder dem Gemisch von mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden tempert.

Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein. Das eingesetzte Oberflächenmodifizierungsreagenz kann in einem geeigneten Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein. Das Mischen und/oder die Temperung kann in einer Schutzgasatmosphäre, wie zum Beispiel Stickstoff, durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe  $SiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $NbCl_5$ ,  $VOCl_3$ ,  $WOCl_4$ ,  $WCl_6$ ,  $SnCl_4$  und  $GeCl_4$  gemeinsam  
25 oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und unter Sauerstoffausschluß möglichst homogen mit Organohalogensilanen vermischt, das Gemisch zusammen mit geringen Wasserdampfmen-  
30 gen und gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas im kontinuierlich ablaufenden Gleichstromverfahren in einem als aufrecht stehenden, rohrförmigen Ofen ausgebildeten Behandlungsraum auf Temperaturen von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 400 bis 600 °C, erhitzt, die festen und gasförmigen Reaktionsprodukte voneinander trennt, die festen Produkte gegebenenfalls nachentsäuert und trocknet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxides als

- Verstärkerfüllstoff in Silikonkautschuk und Gummi
- Ladungsstabilisator und Rieselhilfsmittel in Tonerpulver
- 40 - Rieselhilfsmittel (free-flow-agent)
- Antiblockingmittel, zum Beispiel in Folien
- UV-Blocker, zum Beispiel in Kosmetika
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Lacken

## 45 Beispiele

### *Beispiele für die Herstellung von Mischoxiden*

Die Metallchloride 1 und 2 werden in getrennten Verdampfern verflüchtigt und die Chloriddämpfe mittels Stickstoff  
50 in die Mischkammer eines Brenners geleitet. Dort werden sie mit Wasserstoff und getrockneter Luft und/oder Sauerstoff vermischt und in einer Reaktionskammer verbrannt. In der Koagulationsstrecke werden die Reaktionsprodukte auf etwa 110 °C abgekühlt und die entstandenen Mischoxide anschließend mit einem Filter abgeschieden. Durch eine Behandlung der Pulver mit feuchter Luft bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C wird anhaftendes Chlorid entfernt.

Die Reaktionsbedingungen und die Produkteigenschaften für die verschiedenen Mischoxide sind in Tabelle 1  
55 zusammengestellt.

Beispiele für die Herstellung von oberflächenmodifizierten Mischoxiden

Die Reaktionsbedingungen und stöchiometrischen Verhältnisse für die Oberflächenmodifizierung können der Tabelle 2 entnommen werden. Die physikalisch-chemischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Produkteigenschaften einiger Mischoxide

Mischoxid Beispiel	Oxid 1 [g. %]	Oxid 2 [g. %]	Metall- chlorid 1 [g/h]	Metall- chlorid 2 [g/h]	H <sub>2</sub> [l/h]	Luft [l/h]	BET [m <sup>2</sup> /g]	Stampf- dichte [g/l]	Glüh- verlust [%]	Chlorid- gehalt [%]
1	SiO <sub>2</sub> 7,5	TiO <sub>2</sub> 92,5	SiCl <sub>4</sub> 50	TiCl <sub>4</sub> 516	470	3280	95	85	0,6	0,1
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15	SiO <sub>2</sub> 85	AlCl <sub>3</sub> 126	SiCl <sub>4</sub> 778	300	1300	179	104	2,9	0,12
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	TiO <sub>2</sub> 98	FeCl <sub>3</sub> 29	TiCl <sub>4</sub> 1697	525	3079	53	175	1,2	0,3
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7	TiO <sub>2</sub> 93	FeCl <sub>3</sub> 107	TiCl <sub>4</sub> 1613	525	3079	46	185	1,7	0,4
5	SiO <sub>2</sub> 87	ZrO <sub>2</sub> 13	SiCl <sub>4</sub> 1303	ZrCl <sub>4</sub> 135	800	2420	121	48	0,9	0,24
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11	TiO <sub>2</sub> 89	AlCl <sub>3</sub> 188	TiCl <sub>4</sub> 793	448	1276	47	329	0,7	0,16
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25	TiO <sub>2</sub> 75	AlCl <sub>3</sub> 464	TiCl <sub>4</sub> 1269	525	3579	72	120	1,1	0,6
8	TiO <sub>2</sub> 95	ZrO <sub>2</sub> 5	TiCl <sub>4</sub> 1661	ZrCl <sub>4</sub> 78	525	3080	59	218	0,9	0,15



Tabelle 2

Beispiel	Bezeichnung	Mischoxid	Modifizierungsreagenz*	Modifizierungsreagenz [g/100 g Mischoxid]	Wassermenge [g/100 g Mischoxid]	Lösungsmittelmenge [g/100 g Mischoxid]	Temperaturzeit [h]	Temperatur [°C]
9	VT 772	4	1	10	0	0	4	140
10	VT 773	4	2	10	0	0	2	120
11	VT 774	4	3	10	0	0	2, 5	250
12	VT 816	3	1	10	0	0	3	180
13	VT 817	3	2	10	0	0	2	120
14	VT 818	3	3	10	0	0	2, 5	250
15	VT 775	2	1	20	0	0	4	140
16	VT 776	2	2	16	0	0	2	120
17	VT 777	2	3	15	0	0	2	250
18	VT 819	8	1	10	0	0	4	180
19	VT 820	8	2	10	0	0	2	120
20	VT 821	8	3	10	0	0	2, 5	250
21	VT 900	4	2	12	5	0	2, 5	140
22	VT 901	3	2	10	0	10**	2, 5	140
23	VT 747	6	2	5	0	0	2	120
24	VT 748	6	2	10	0	0	2	120
25	VT 749	6	4	10	0	0	2	120
26	VT 750	7	2	10	0	0	2	120
27	VT 751	7	4	10	0	0	2	120
28	VT 719	5	1	10	5	0	3	130
29	VT 734	1	3	10	0	0	2	250

- \* 1 = Hexamethyldisilazan =  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   
 2 = Trimethoxy-octyl-silan =  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$   
 3 = Dimethylpolysiloxan =  $\text{HO}-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right)_n-\text{H}$   
 4 = Trimethoxy-propyl-silan =  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

\*\* = Ethanol

Tabelle 3

Beispiel	Bezeichnung	Spezifische Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g]	Stamp- fdichte [g/l]	Trocknungs- verlust [%]	Glühver- lust [%]	pH-Wert	Kohlenstoff- gehalt [%]
9	VT 772	40	269	0,0	1,3	6,4	0,5
10	VT 773	36	280	0,1	4,7	3,4	3,6
11	VT 774	27	301	0,2	3,9	3,4	2,7
12	VT 816	45	258	0,4	1,1	7,5	0,5
13	VT 817	39	288	0,7	3,9	3,4	3,5
14	VT 818	32	292	0,0	3,6	3,6	2,9
15	VT 775	124	127	0,5	3,4	6,6	1,7
16	VT 776	111	136	1,0	9,5	4,2	5,8
17	VT 777	101	136	0,9	4,7	4,2	2,9
18	VT 819	51	245	0,5	0,7	9,0	0,4
19	VT 820	45	275	0,0	4,4	4,0	3,6
20	VT 821	35	275	0,0	2,3	4,1	2,5
21	VT 900	34	275	0,1	4,9	3,5	3,9
22	VT 901	38	282	0,6	4,0	3,6	3,6
23	VT 747	31	396	0,2	1,7	3,7	2,0
24	VT 748	23	409	0,3	4,8	4,0	3,9
25	VT 749	26	402	0,3	2,3	4,1	1,8
26	VT 750	56	161	0,3	16,8	3,8	3,9
27	VT 751	55	162	0,2	2,7	4,1	2,0
28	VT 719	60	60	0,1	1,1	6,4	1,3
29	VT 734	74	114	0,5	2,5	4,2	2,5

In der in der Figur 1 aufgeführten Absorptionskurve ist das Produkt aus Beispiel 13 (VT 817, Fe-Ti-Mischoxid nachbehandelt mit Si 108 = Trimethoxyoctylsilan) dem Produkt T 805 (pyrogenes TiO<sub>2</sub> nachbehandelt mit Si 108 = Trimethoxyoctylsilan) gegenübergestellt. Wie man erkennen kann, zeigt T 817 eine deutlich stärkere Absorption insbesondere im UV-A-Bereich, was einen Vorteil in der Anwendung in Sonnenschutzmitteln darstellt.

Die Absorptionskurve wurde wie folgt ermittelt:

Die Oxide wurden 3 %ig in Isopropylpalmitat dispergiert. Mit Hilfe von Aerosil 200 wurden die Dispersionen stabilisiert. Anschließend wurde die Transmission zwischen 200 und 500 nm in einer Schichtdicke von 10 µm gemessen.

### Patentansprüche

1. Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

(a) Organosilane des Types (RO)<sub>3</sub>Si(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)

R = Alkyl

n = 1 - 20

(b) Organosilane des Types  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$

R = Alkyl  
 R' = Alkyl  
 n = 1 - 20  
 x+y = 3  
 x = 1,2  
 y = 1,2

(c) Halogenorganosilane des Types  $X_3Si(C_nH_{2n+1})$

X = Cl, Br  
 n = 1 - 20

(d) Halogenorganosilane des Types  $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$

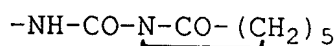
X = Cl, Br  
 R' = Alkyl  
 n = 1 - 20

(e) Halogenorganosilane des Types  $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$

X = Cl, Br  
 R' = Alkyl  
 n = 1 - 20

(f) Organosilane des Types  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

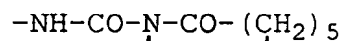
R = Alkyl  
 m = 0,1 - 20  
 R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ , substituierte Phenylreste)  
 $-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,  
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$   
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$



$-NH-COO-CH_3$ ,  $-NH-COO-CH_2-CH_3$ ,  $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$   
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

(g) Organosilane des Typs  $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$

R'' = Alkyl  
 x+y = 3  
 x = 1,2  
 y = 1,2  
 m = 0,1 bis 20  
 R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ , substituierte Phenylreste)  
 $-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,  
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$   
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$



# EP 0 722 992 A1

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

R = Methyl-, Ethyl-

5 (h) Halogenorganosilane des Types X<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

10 -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

15 
$$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{(CH}_2\text{)}_5$$

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

20 (i) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

R = Alkyl

25 m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

30 -OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

$$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{(CH}_2\text{)}_5$$

35 -NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

(j) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>X Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

40 X = Cl, Br

R = Alkyl

m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

45 -NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

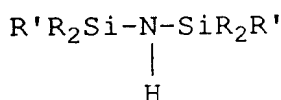
$$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{(CH}_2\text{)}_5$$

50 -NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

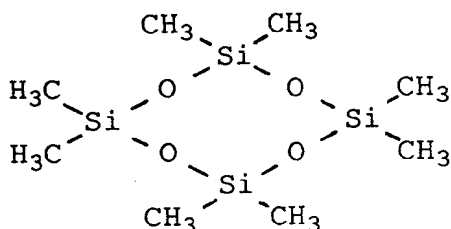
55

(k) Silazane des Types

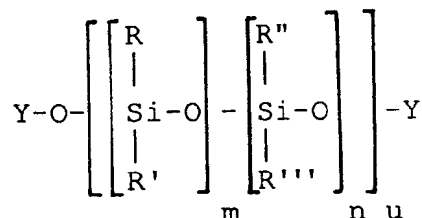


R = Alkyl  
R' = Alkyl, Vinyl

(l) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5 z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4



(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle des Types



m = 0,1,2,3,...∞

n = 0,1,2,3,...∞

u = 0,1,2,3,...∞

Y = CH<sub>3</sub>, H, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> n=1-20Y = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>), Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) n=1-20R = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, HR' = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, HR'' = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, HR''' = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, H

2. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxiden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe SiCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NbCl<sub>5</sub>, VOCl<sub>3</sub>, WOCl<sub>4</sub>, WCl<sub>6</sub>, SnCl<sub>4</sub> und GeCl<sub>4</sub> gemeinsam oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und die pyrogen hergestellten Mischoxide in einem geeigneten Mischgefäß vorlegt, unter intensivem Mischen die Mischoxide gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsreagenz oder dem Gemisch von mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien

besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden tempert.

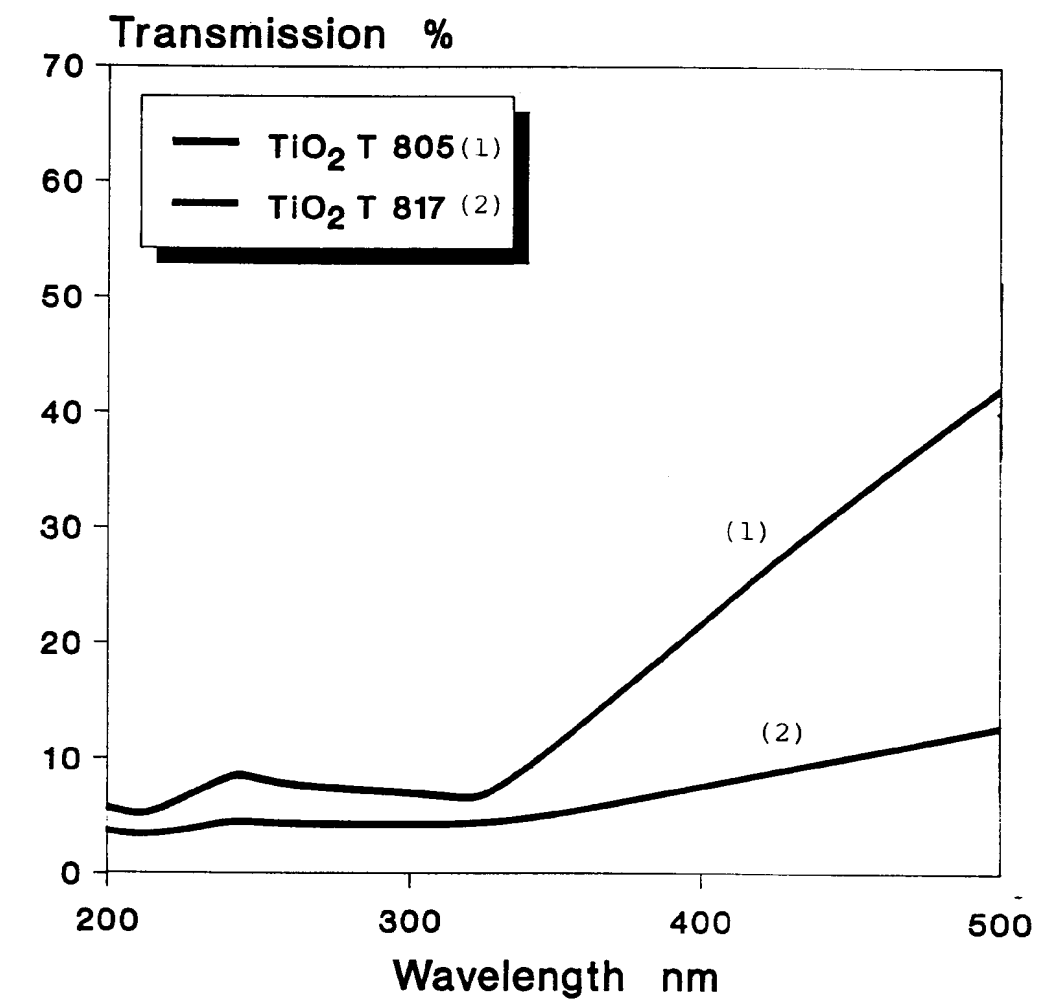
3. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxiden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{WOCl}_4$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{GeCl}_4$  gemeinsam oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und unter Sauerstoffausschluß möglichst homogen mit Organohalogensilanen vermischt und das Gemisch zusammen mit geringen Wasserdampfmengen und gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas im kontinuierlich ablaufenden Gleichstromverfahren in einem als aufrecht stehenden, rohrförmigen Ofen ausgebildeten Behandlungsraum auf Temperaturen von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 400 bis 600 °C, erhitzt, die festen und gasförmigen Reaktionsprodukte voneinander trennt, die festen Produkte gegebenenfalls nachentsäuert und trocknet.

4. Verwendung des oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxides nach Anspruch 1 als

- Verstärkerfüllstoff in Silikonkautschuk und Gummi
- Ladungsstabilisator und Rieselhilfsmittel in Tonerpulver
- Rieselhilfsmittel (free-flow-agent)
- Antiblockingmittel, zum Beispiel in Folien
- UV-Blocker, zum Beispiel in Kosmetika
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Lacken

# *UV-Transmission of highly dispersed Titanium Dioxides*

*3 % in IPP with 7 - 10 % Aerosil 200*



film thickness 10  $\mu\text{m}$

TiO285-4E

F i g u r e 1



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 12 0194

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB-A-1 031 764 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) * das ganze Dokument *	1,3	C09C3/12 C01B13/22 C09C3/00 C08K9/06 G03G9/00 A61K7/00
X	DE-A-19 16 360 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) * Seite 16 - Seite 17 *	1,3,4	
A	DE-A-37 07 226 (WACKER-CHEMIE) * Seite 2 *	1,3	
X	FR-A-2 196 376 (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) * das ganze Dokument *	1-4	
A	EP-A-0 373 426 (BAYER) * Seite 3 *	1-4	
A	DD-A-33 175 (VEB FARBFABRIK) * Beispiel 4 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C09C C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6.Mai 1996	Prüfer LIBBERECHT, E
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 262 455 A1**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:

**04.12.2002 Bulletin 2002/49**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C01B 33/18, D21H 19/40,**

**B01J 20/10, B41M 5/00**

(21) Application number: **00961191.4**

(86) International application number:

**PCT/JP00/06507**

(22) Date of filing: **22.09.2000**

(87) International publication number:

**WO 01/021529 (29.03.2001 Gazette 2001/13)**

(84) Designated Contracting States:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

• **MUROTA, Masamichi Yokkaichi Plant**

**Yokkaichi-shi Mie 510-0841 (JP)**

• **AMANO, Yuki Yokkaichi Plant**

**Yokkaichi-shi Mie 510-0841 (JP)**

(30) Priority: **22.09.1999 JP 26856599**

(71) Applicant: **Nippon Aerosil Co., Ltd.**  
**Shinjuku-ku, Tokyo 163-0913 (JP)**

(74) Representative: **HOFFMANN EITLE**

**Patent- und Rechtsanwälte**

**Arabellastrasse 4**

**81925 München (DE)**

(72) Inventors:

- **SHIRONO, Hirokuni, Yokkaichi Plant**  
**Mie 510-0841 (JP)**

(54) **SURFACE MODIFIED FINE SILICA POWDER AND USE THEREOF**

(57) The surface-modified fine silica powder of the present invention has the excellent effect as the mixing material of the printing material. When said fine silica powder is mixed to use for the ink acceptor layer, there are no blotting with ink and cracking of coating film etc.,

and the excellent printing effect can be obtained. Specifically, in the printing by the ink-jet, there is no blotting with ink, and excellent clear nature and fixing of ink are obtained.

**EP 1 262 455 A1**

**Description**

[Field of the invention]

**[0001]** Present invention relates to a surface-modified fine silica powder suitable as a material of an ink acceptor layer having the excellent printing effect, and its forming liquid or a printing material. Concretely, the present invention relates to the surface-modified fine silica powder having the excellent printing effect by being the adsorption amount of an anion source compound as an index and making its amount to more than a constant level, and its application to the ink acceptor layer. Especially, the surface-modified fine silica powder of the present invention is suitable as various printing materials for an ink-jet printing.

[Discussion of the background]

**[0002]** The ink acceptor layer has been coated on a surface of a recording paper used for printers of an electric instrument etc., in order to raise the printing effect, i.e. clear nature and fixing property etc. of ink. As a material of this ink acceptor layer, the materials having good fixing property without blotting with ink have been used, and the fine silica powder also has been used as one of said materials. However, when the fine silica powder is used for the ink-jet printer, which has been widely spread recently, the blotting with ink may occur on the surface of the recording paper at the time of printing, so that its improvement is acquired.

**[0003]** Although various surface-modified treatments have been conventionally known about the fine silica powder, it has been not known yet that the process, in which the printing effect is improved basing on the specific index about the surface-treatment. Therefore, when some surface-modified fine silica powders are used as the material of the ink acceptor layer, the printing effect cannot be improved sufficiently. Especially, in the printing materials used for ink-jet printing, sufficient effect may not be obtained.

**[0004]** Moreover, although the conventional fine silica powder has been used as a viscosity increasing reagent, when said fine silica powder is added to a coating material or printing ink etc., there are some problems in which the viscosity of slurry becomes high rapidly and the viscosity preparation becomes difficult when the much amount of fine silica powders is added.

[Object of the invention]

**[0005]** Present invention solves above-mentioned problems, and provides the surface-modified fine silica powder suitable as the material of the ink acceptor layer or the printing material etc. used for the ink-jet printing etc., by making the adsorption amount of the anion source compound as the index, and surface-treating until that said adsorption amount becomes more than the constant level. In addition, the present invention also provides the material of the ink acceptor layer or the printing material, which uses this surface-modified fine silica powder. Moreover, as a concrete example of the above-mentioned surface-modified fine silica powder, the present invention also provides the fine silica powder surface-treated with a specific silane compound containing an amino group. Furthermore, with above-mentioned properties, when the surface-modified fine silica powder of the present invention is used to make the silica slurry, the silica slurry, in which the viscosity is remarkably lower than that of using the conventional fine silica powder and the flowability is excellent, can be obtained.

[Disclosure of the invention]

**[0006]** The surface-modified fine silica powder of the present invention is surface-treated, until that the adsorption amount of the anion source compound becomes more than 150% of that of the untreated original powder. By doing such surface-treatment, when said fine silica powder of the present invention is used as the material of the ink acceptor layer, the excellent printing effect being free from blotting with ink can be obtained. As the surface-treatment reagent, the treatment reagent containing an amino group is used suitably. As the anion source compound, a sulfonate and a carboxylate can be used. These acid salts are combined easily with the amino group induced on the surface of the fine silica powder by the surface-treatment, so that said acid salts are suitable as the index being the surface-treatment degree. Regarding the surface-modified fine silica powder of the present invention, it is preferable that fumed-silica having the specific surface area of 50 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method is used as the original powder. By using fumed-silica having this specific surface area, the surface-modified fine silica powder having high adsorption amount to the anion source compound, can be obtained.

**[0007]** The surface-modified fine silica powder of the present invention is surface-treated with the treatment reagent containing the amino group having a radical group, for example, an organosilane having a hydrolysis group or a silanol group with the amino group, in which said organosilane is shown in the general formula [1] of  $R_1R_2SiY_{(3-n)}$  preferably.

By using such treatment reagent containing the amino group, the hydrolysis condensation reaction between the fine silica powder and the surface-treatment reagent advances, so that the surface-modified fine silica powder having the amino group on the surface can be obtained suitably. Since this amino group is combined chemically with the silicon atom on the surface of silica, said amino group does not separate and change easily with the passage of time. In addition, by using more than two kinds of surface-treatment reagents containing the amino group, the amino group having different reactivity can be induced on the surface of the surface-modified fine silica powder. By inducing the amino group having different reactivity, the reactivity to the anion source compound becomes widely rather than the case of treating with the surface-treatment reagent containing one kind of the amino group, so that more kinds of the anion source compounds can be corresponded.

**[0008]** Moreover, the surface-modified fine silica powder of the present invention is surface-treated with the silane compound containing amino group, and the amino group having the amount of more than constant levels is induced on the surface of silica, so that the silica slurry having low viscosity also with high slurry concentration can be obtained.

**[0009]** That is, the present invention relates to the surface-modified fine silica powder comprising the following constitutions, and its application.

(1) A surface-modified fine silica powder for adsorbing the anion source compound, wherein the adsorption amount of the anion source compound to the surface-treated fine silica powder is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment.

(2) The surface-modified fine silica powder according to above-mentioned (1), wherein the anion source compound is the surfonate or the carboxylate, and its adsorption amount is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment.

(3) The surface-modified fine silica powder according to above-mentioned (1), wherein the anion source compound is sodium benzenesulfonate, and its adsorption amount is more than 15% of the additive amount to the fine silica powder.

(4) The surface-modified fine silica powder according to above-mentioned (1), wherein the nitrogen content is 0.3 to 1.0% and the adsorption amount of sodium benzenesulfonate is 15 to 60%, after the surface-treatment.

(5) The surface-modified fine silica powder according to any one of above-mentioned (1) to (4), wherein the adsorption amount of the anion source compound is made to more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment by surface-treating with a treatment reagent containing amino group, which comprises the organic silicon compound having the hydrolysis group or the silanol group combined with the silicon atom, and more than one kind of amino group.

(6) The surface-modified fine silica powder according to above-mentioned (5), wherein the treatment reagent containing amino group is surface-treated with an organosilane shown in the general formula [1] of  $(R1)_n \cdot (R2)SiY_{(3-n)}$ , where R1 is a monovalence hydrocarbon group, R2 is a hydrocarbon group containing one or more amino groups, Y is a hydrolysis group or a hydroxyl group, and n is 0, 1, or 2.

(7) The surface-modified fine silica powder according to above-mentioned (6), wherein 100g of the fine silica powder is surface-modified under dry-process using more than 10mmol of one or more than two kinds of organosilane shown in the formula [1].

(8) The surface-modified fine silica powder according to any one of above-mentioned (1) to (7), wherein the original fine silica powder is fumed-silica having the specific surface area of 50 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method.

(9) The surface-modified fine silica powder according to any one of above-mentioned (1) to (8), wherein said fine silica powder is hydrophilic, and is used as the material of the ink acceptor layer of the printing material.

(10) A low viscosity silica slurry comprising the fine silica powder according to above-mentioned (1), wherein the adsorption amount of the anion source compound is more than 150% of that of the original silica powder before the surface-treatment, the specific surface area is 200 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method, nitrogen content is 0.3 to 1.3%, and the viscosity is 1 to 50mPa·s, under pH of 3 to 6 and the silica concentration is 15 to 30%.

(11) A forming material of the ink acceptor layer containing 5 to 30% of the surface-modified fine silica powder according to any one of above-mentioned (1) to (10).

(12) An ink-jet printing material coated with the liquid comprising the forming material of the ink acceptor layer according to above-mentioned (11).

[Best embodiment of the invention]

**[0010]** Hereafter, the present invention is explained concretely with the embodiments. In addition, % is weight % unless it is shown especially.

[0011] The surface-modified fine silica powder of the present invention is that the adsorption amount of the anion source compound to the surface-treated fine silica powder is more than 150% of that of original silica powder before the surface-treatment. The anion source compound means the compound that has the anion group combined with the amino group induced on the surface of the fine silica powder, for example, the sulfonate or the carboxylate etc. Concretely, as the sulfonate, toluenesulfonate, benzenesulfonate, and naphthalenesulfonate, such as sodium p-toluenesulfonate, sodium benzenesulfonate, sodium 1-naphthalenesulfonate, sodium 2-naphthalenesulfonate, and 2 sodium 2,6-naphthalenesulfonate, can be used. As the carboxylate, benzoate and naphthalenecarboxylate, such as sodium benzoate, sodium p-methylbenzoate, sodium 1-naphthalenecarboxylate, sodium 2-naphthalenecarboxylate, can be used.

[0012] The surface-modified fine silica powder of the present invention shows the surface-modified degree by making the adsorption amount of the anion source compound as the index. Moreover, said fine silica powder has higher adsorption amount of the anion source compound than the untreated original powder. Specifically, the adsorption amount of the anion source compound is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment. Since the surface-modified fine silica powder of the present invention has such high adsorption ability, when said fine silica powder is mixed in the ink acceptor layer etc., the blotting with ink can be prevented effectively. In addition, when this adsorption amount is less than 150%, the surface-treatment degree is not enough, and the blotting with ink etc. can not be prevented sufficiently.

[0013] As the example of the adsorption amount of the anion source compound, the adsorption amount of sodium benzenesulfonate is mentioned. The example of the surface-modified fine silica powder of the present invention is that the adsorption amount of sodium benzenesulfonate is more than 15% of the additive amount to the fine silica powder having basic amount. That is, as the concrete example, the fine silica powder is mentioned, in which said fine silica powder can adsorb more than 15% of sodium benzenesulfonate, when 100ml of sodium benzenesulfonate aqueous solution having 2.5mmol / g is added to 2g of the surface-treated fine silica powder. Regarding said fine silica powder, the adsorption amount after the surface-treatment is about more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment in general. Regarding the fine silica powder being the adsorption amount of sodium benzenesulfonate of less than 15%, the blotting with ink can not be prevented sufficiently, when it is mixed in the ink acceptor layer.

[0014] In addition, the adsorption amount of the anion source compound can be determined, by measuring the amounts of the anion source compounds in the aqueous solutions before and after. Concretely, for example, the adsorption amount of the anion source compound to the fine silica powder can be determined by the way that the fine silica powder having constant amount is added to the anion source compound aqueous solution to be dispersed with stirring, and the fine silica powder is removed after the fixed time. Then, the concentrations of the anion source compounds contained in the aqueous solutions before adding the fine silica powder and after removing the fine silica powder, are measured by a spectrophotometer etc., to determine the adsorption amount of the anion source compound by this concentration difference.

[0015] The surface-modified fine silica powder of the present invention has the specific surface area of more than  $50\text{m}^2/\text{g}$  by the BET method, preferably more than  $200\text{m}^2/\text{g}$ , more preferably  $250\text{m}^2/\text{g}$ . When this specific surface area is less than  $50\text{m}^2/\text{g}$ , the induced amount of the amino group per unit surface area is limited at the time of surface-treating, so that the fine silica powder cannot have high adsorption ability to the anion source compound. Moreover, the fine silica powder by the vapor phase method having the specific surface area of more than  $400\text{m}^2/\text{g}$ , is not commercially produced now. When this specific surface area is too large, the induced amount of the amino group is restricted naturally. Therefore, it is suitable that the particle size of silica has the specific surface area of 50 to  $400\text{m}^2/\text{g}$  by the BET method.

[0016] Moreover, it is preferable that the surface-modified fine silica powder is the fine powder made by the vapor phase method, i.e., fumed-silica. Since the silica powder obtained by wet-process has the large agglomerated particles, it is difficult to modify uniformly with the amino-silane on the surface of particle. Therefore, the adsorption amount to the anion source compound becomes low. Moreover, since a transparent feeling does not come out when the ink acceptor layer is formed, it is not desirable. As the example of the production by the vapor phase method, the flame hydrolysis method using tetrachlorosilane as a raw material is known. As the silica powder made by the vapor phase method, for example, the products made by NIPPON AEROSIL Co., Ltd. (Tradenames are Aerosil 1200, Aerosil 1200CF, Aerosil 1300, Aerosil 1300CF, Aerosil 380, and Aerosil 380S), the product made by Cabot Co. (Tradename is Cabosil), the product made by Wacker Co. (Tradename is HDK), the product made by Tokuyama Co. (Tradename is Reorosil), etc., are used.

[0017] The fine silica powder made by the vapor phase method has the hydroxyl group on the surface, and although said fine silica powder has the adsorption ability to the anion, its amount is low. The adsorption amount of the anion source compound is about several % to several 10 % in the case of the untreated fine silica powder. Therefore, the fine silica powder of the present invention is surface-treated, with the treatment reagent containing the amino group preferably, until the level showing that the adsorption amount is more than 150% of that of the untreated original powder.

**[0018]** As mentioned above, the surface-modified fine silica powder is surface-treated with the treatment reagent containing the amino group preferably, and its nitrogen content is more than 0.3%. When the nitrogen content is less than 0.3%, the adsorption ability to sodium benzenesulfonate is low, and the adsorption amount of more than 15% can not be obtained. In addition, regarding the amount of the amino group induced on the surface of silica by the surface-modified treatment, about 1% of nitrogen content is a limit from various conditions, and at this time, the adsorption amount of sodium benzenesulfonate is about 60%.

**[0019]** It is available that the amino group induced on the surface of the fine silica powder has any one or more kinds of the 1st class amine, the 2nd class amine, the 3rd class amine, or the 4th class ammonium salt. As such treatment reagent containing the amino group, an organic silicon compound is preferable, in which said silicon compound has at least one of the hydrolysis group or the silanol group connected directly with silicon atom in 1 molecule, and at least one of the hydrocarbon group having more than one of the amino group connected with silicon atom by carbon-silicon bond. By using such organic silicon compound, these hydrolysis and silanol groups occur the condensation reaction with the silanol group on the surface of the fine silica powder by the hydrolysis etc., so that its formed compound is fixed chemically on the surface of fine silica powder. That is, the fine silica powder having the amino group on the surface can be obtained, by fixing the organic silicon compound having the amino group on the surface of the fine silica powder, and the anion compound can be adsorbed on the surface of silica by the cation property of the amino group.

**[0020]** As such organic silicon compound, for example, the organosilane shown in the following general formula [1] is suitable.



where, R1 is a monovalence hydrocarbon group, R2 is a hydrocarbon group having more than one of the amino group, Y is a hydrolysis group or a hydroxyl group, n is 0, 1, or 2.

**[0021]** This hydrolysis group (Y) etc. is connected with the silanol group etc. on the surface of fine silica powder to induce the amino group (R) on the surface of silica. Moreover, the hydrocarbon group (R1) etc. is connected with other hydrolysis group etc. to have high adsorption strength to the surface of silica.

**[0022]** As this organic silicon compound, for example,  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane,  $\gamma$ -aminopropyltriethoxy silane,  $\gamma$ -(2-amino ethyl) aminopropyltrimethoxy silane,  $\gamma$ -(2-amino ethyl) aminopropyltriethoxy silane, N-phenyl- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane, N-phenyl- $\gamma$ -aminopropyltriethoxy silane, or octadecyldimethyl(3-(trimethoxysilil)propyl) ammoniumchloride, etc., can be used concretely. It is available that one or more than two kinds of these reagents can be used. By using more than two kinds of these reagents, the amino group having different reactivity can be induced on the surface. By inducing the amino group having different reactivity, the width of reactivity spreads rather than the case of surface-treating with one kind of the treatment reagent containing the amino group, and can correspond to more kinds of the anion source compound.

**[0023]** It is suitable that the using amount of the surface treatment reagent is more than 10mmol (10mmol / 100g), preferably more than 30mmol (30mmol / g), to 100g of the fine silica powder. When the using amount of the treatment reagent is less than this amount, the surface-treatment effect is not obtained sufficiently. In addition, the number of silanol, which reacts with the amino group in the silane compound containing the amino group, is almost constant per unit area on the surface of silica, and the amount of the induced amino group is limited for the three-dimensional obstruction of the coated alkyl group. Incidentally, the amount of nitrogen after the surface treatment is about 1% in general, even when the specific surface area of silica is large.

**[0024]** It is preferable that the surface-treatment is done by the dry-process. Conventionally, the wet-process is known in general, in which the silica is surface-treated in water by dropping amino silane to disperse (Journal of the Japan Society of Colour Material, Vol. 55, No. 9, P630 - 636, 1986). However, by this wet-process, in the case of the silica made by the vapor phase method, since the viscosity increasing is very high, the silica cannot be dispersed in water with high concentration. Therefore, the surface-treatment may not be done uniformly. Moreover, in the wet-process, it is necessary to dry after the surface-treatment, so that the treatment process becomes complicated. Furthermore, at the time of drying, the agglomeration occurs easily between the silica particles by the capillary tube pressure, and pulverizing is necessary, so that it is not economical. In addition, in the treatment process using hydrophobic reagent, which is also the dry-process, the surface-treated silica is hydrophobic, and cannot be dispersed in water, so that this process is not suitable to the ink acceptor layer comprising the material like water.

**[0025]** Since the surface-modified fine silica powder is connected with the amino group on the surface, said fine silica powder having the specific surface area of 200 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method contains about 0.3 to 1.0% of nitrogen, and becomes the low viscosity slurry when it is used as the water slurry. For example, under pH of 3 to 6 and 15 to 30% of the silica concentration, the silica slurry has high flowability, in which the viscosity is less than 50mPa·s,

preferably 1 to 50mPa·s. In addition, when the nitrogen content is less than 0.3%, the viscosity of the silica slurry in the standard range becomes more than 50mPa·s, so that the flowability decreases.

**[0026]** In the hydrophilic surface-modified fine silica powder of the present invention, when the ink acceptor layer coated on the surface of the printing paper is formed with the material like water, such as the slurry of the alcoholic solution etc., said surface-modified fine silica powder can be dispersed uniformly into this material, so that the excellent ink acceptor layer can be formed. When the silica is hydrophobic, the dispersibility to such a material like water is low, so that the preferable ink acceptor layer cannot be formed.

**[0027]** Moreover, by mixing the surface-modified fine silica powder with alcohol to become the silica slurry, the forming liquid of the ink acceptor layer can be obtained. It is suitable that the silica concentration of this liquid is 3 to 30%. When the surface-modified fine silica powder is less than 3%, the additive effect is a little, and when the surface-modified fine silica powder is more than 30%, the viscosity of the slurry becomes high. Therefore, they are not suitable for coating the solution uniformly. By coating this ink acceptor layer on the surface of the printing paper, such as the recording paper etc., the printing material suitable for ink-jets can be obtained.

**[Example]**

**[0028]** Hereinafter, the examples of the present invention are explained with the comparison examples. In addition, in these examples, the adsorption amount and hydrophilic of the anion source compound are measured with the following processes. The results of these examples 1 to 6 and the comparison examples 1 to 8 are shown in Table 1.

#### Measuring the adsorption amount

**[0029]** Sodium p-toluenesulfonate aqueous solution (2.5mmol/L) is put into a beaker, and added 2g of fine silica powders to disperse in this aqueous solution with stirring. After stirring for 5 minutes, this liquid is filtrated by a syringe having the filter, where a pore size is 0.45μm, and this filtrate is taken out the glass sample bottle to be extracted 1ml correctly with a measuring pipet, and this extracted liquid is put into the volumetric flask to be diluted with pure water to 100ml. Next, the transparency of the predetermined wavelength (220.8nm) light to the sample was measured using the spectrophotometer made by NIPPON BUNKO Co. (V-570). At this time, the quartz cell with capacity of 10mm adjusted to 100% with pure water was prepared, and pure water is put into a reference side and the above-mentioned diluted solution is put into a sample side. The measured value was calculated to obtain the adsorption amount by using the following formula (a). Then, the value of percentage of said calculated adsorption amount is determined as the sample adsorption amount. In addition, the adsorption amount of sodium benzenesulfonate can be calculated like above process. When the adsorption amounts of sodium benzoate and sodium 2-naphthalenesulfonate are measured instead of sodium p-toluenesulfonate, about sodium benzoate, the transparency is measured with the light of the wavelength of 224.0nm, and the adsorption amount is calculated with the following formula (b). About sodium 2-naphthalenesulfonate, transparency is measured with the light of the wavelength of 274.8nm, and the adsorption amount is calculated with the following formula (c). In addition, in the following formulas, Y is the concentration (mmol / L) of sodium p-toluenesulfonate in the extracted sample liquid, X is transparency (%), and Z is the adsorption amount (mmol / L) to the silica.

$$(a) Y = -4.32 \ln(X) + 19.76, \quad Z = 2.5 - Y$$

$$(b) Y = -5.42 \ln(X) + 24.86, \quad Z = 2.5 - Y$$

$$(c) Y = -9.06 \ln(X) + 41.76, \quad Z = 10 - Y$$

#### Hydrophilic evaluation

**[0030]** The hydrophilic is evaluated with the state, where the surface-modified fine silica powder is dispersed in water. Concretely, about 2g of the surface-modified fine silica powder is put into the beaker having capacity of 300ml, and 100ml of pure water is added to stir for one minute with the magnetic stirrer. Then, the fine silica powder, which floats on water, is determined as the hydrophilic powder.

Measuring the nitrogen content

**[0031]** The sample is oxidized at high temperature, and the generated NO<sub>x</sub> reacts with ozone to become the excited state. By measuring the light with the all nitrogen analysis equipment made by Mitsubishi Kagaku Co. (Trade name is TN-10) at the time of dropping the ground state from the excited state, the nitrogen content is determined.

Example1

**[0032]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 200m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil1200, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 20mmol / 100g of N-β-(aminoethyl)-γ-aminopropyltrimethoxy silane dissolved in the same weight of methanol, in which said silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBM603, was dropped onto the silica powder. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing a volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. The adsorption amount of sodium p-toluenesulfonate to this fine silica powder was 22%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 12%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 183% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.50%.

Example2

**[0033]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 380m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil1380S, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 53mmol / 100g of γ-aminopropyltrimethoxy silane dissolved in the same weight of methanol, in which said silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBE903, was dropped onto the silica powder. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. The adsorption amount of sodium benzoate to this fine silica powder was 29%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 15%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 193% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.56%.

Example 3

**[0034]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 380m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 380S, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 20mmol / 100g of γ-aminopropyltrimethoxy silane and 30mmol / 100g of γ-(2-aminoethyl) amino-propyltrimethoxy silane, which were dissolved in the same weights of methanol, were dropped simultaneously, in which the former silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBE903, and the later silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. The adsorption amount of sodium 2-naphthalenesulfonate to this fine silica powder was 14%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 8%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 175% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic.

Comparison Example 1

**[0035]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 300m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 1300, was put into the silica powder. While stirring under nitrogen atmosphere, 8mmol / 100g of γ-aminopropyltrimethoxy silane dissolved in the same weight of methanol, in which said silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBM903, was dropped onto the silica powder. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. This surface-modified silica powder was hydrophilic. However, the adsorption amount of sodium p-toluenesulfonate to this fine silica powder was 15%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 8%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 125% of that before the surface-treatment. Moreover, the nitrogen content was 0.10%.

Comparison Example 2

**[0036]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 380m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 380S, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 8mmol / 100g of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane dissolved in the same weight of methanol, in which said silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBE903, was dropped onto the silica powder. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. This surface-modified silica powder was hydrophilic. However, the adsorption amount of sodium benzoate to this fine silica powder was 19%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 15%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 127% of that before the surface-treatment. Moreover, the nitrogen content was 0.09%.

Comparison Example 3

**[0037]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 300m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 1300, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 4mmol / 100g of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane and 4mmol / 100g of  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane, which were dissolved in the same weight of methanol, were dropped simultaneously, in which the former silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBM903, and the later silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. This surface-modified silica powder was hydrophilic. However, the adsorption amount of sodium 2-naphthalenesulfonate to this fine silica powder was 10%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 8%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 125% of that before the surface-treatment. Moreover, the nitrogen content was 0.08%.

Example 4

**[0038]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 380m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 380S, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 70mmol / 100g of  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane dissolved in the same weight of methanol, in which said silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020, was dropped onto the silica powder. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 58%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 19%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 305% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.95%.

Example 5

**[0039]** The surface-modified fine silica powder was obtained like Example 4 excepting that 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 200m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 200CF, and 32mmol / 100g of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane made by the SHINETSU KAGAKU Co, in which its tradename was KBE903, were used. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 17%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 10%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 170% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.32%.

Example 6

**[0040]** The surface-modified fine silica powder was obtained like Example 4 excepting that the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 300m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil300 was used, and 20mmol / 100g of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane and 20mmol / 100g of  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane, which were dissolved in the same weight of methanol, were dropped simultaneously, in which the former silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBM903, and the later silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 38%. In addition, the adsorption amount before the



surface-treatment was 15%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 253% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.68%.

#### 5 Comparison Example 4

[0041] The surface-modified silica powder was obtained like Example 4 excepting that the dropping amount of  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane to 100g of the silica powder, was 28mmol / 100g, in which said silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020, and the silica powder was synthesized by the vapor phase method, had the specific surface area of 380m<sup>2</sup> / g by the BET method, and its tradename was Aerosil 380S. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 13%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 19%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 68% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.28%.

#### 15 Comparison Example 5

[0042] The surface-modified silica powder was obtained like Example 5 excepting that the dropping amount of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxy silane to 100g of the silica powder, was 28mmol / 100g, in which said silane was made by SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBE903, and the silica powder was synthesized by the vapor phase method, had the specific surface area of 200m<sup>2</sup> / g by the BET method and its tradename was Aerosil200CF. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 11%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 10%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 110% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.18%.

#### 25 Comparison Example 6

[0043] The surface-modified silica powder was obtained like Example 6 excepting that the dropping amount of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane and  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane to 100g of the silica powder, were 12mmol / 100g respectively, in which the former silane was made by SHINETSU KAGAKU Co and its tradename was KBE903, and the later silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co and its tradename was SH6020, and the silica powder was synthesized by the vapor phase method, had the specific surface area of 300m<sup>2</sup> / g by the BET method, and its tradename was Aerosil 300. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 12%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 15%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 80% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.23%.

#### 35 Comparison Example 7

[0044] The surface-modified silica powder was obtained like Example 5 excepting that the dropping amount of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane to 100g of the silica powder, was 30mmol / 100g, and hexamethyldisilazane was 5mmol / 100g, in which said silane was made by SHINETSU KAGAKU Co and its tradename was KBE903, and the silica powder was synthesized by the vapor phase method, had the specific surface area of 200m<sup>2</sup> / g by the BET method, and its tradename was Aerosil 200CF. This surface-modified silica powder was hydrophilic, and the adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder could not be measured. The nitrogen content of this silica powder was 0.22g.

#### 40 Comparison Example 8

[0045] The surface-modified fine silica powder was obtained like Example 4 excepting that 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method, having the specific surface area of 150m<sup>2</sup> / g by the BET method, was used, in which its tradename was Aerosil 150, and the dropping amount of  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane was 400mmol / g, in which said silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 10%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 8%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 125% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.12%.

Example 7

**[0046]** 25 weight parts of the surface-modified fine silica powder prepared in Example 4 was dispersed in the solution by the wet jet mill to prepare the silica slurry, where the solution comprised 10 weight parts of polyvinyl alcohol made by Kuraray Co. and having the tradename as PVA220, 70 weight parts of water, and 5 weight parts of acetic acid. pH of this slurry solution was 4.5. Moreover, the viscosity was 1 to 15mPa·s at 22°C and the shearing speed of 0.15 to 100 / sec. Water and polyvinyl alcohol were added to this silica slurry solution until that the silica concentration became 13% and polyvinyl alcohol concentration became 10%, and said mixed solution was dispersed by the homogenizer to make the forming liquid of the ink acceptor layer. This forming liquid was coated on a non coated ink-jet paper by the bar coater method to make the layer thickness of 8μm after drying, in which the non coated paper was made by Mitsubishi Paper Mills Ltd. and its tradename was IJ-L. When this paper was printed by using the color ink-jet printer made by Canon Co. and having the tradename as BJJF-600, there were no cracking of coating film and blotting with ink.

Comparison Example 9

**[0047]** The silica slurry solution was prepared like Example 7 excepting that 25 weight parts of the surface-modified fine silica powder prepared in- Comparison Example 4 were used. pH of this solution was 3.9, and the viscosity was measured to be 40 to 160mPa·s by the same process as Example 7. In addition, water and polyvinyl alcohol are added to this silica slurry solution until that the silica concentration was 13% and polyvinyl alcohol concentration was 10%, and said mixed solution was dispersed by the homogenizer to make the forming liquid of the ink acceptor layer. When the paper coated this forming liquid like Example 4 was printed like Example 7, there were no cracking of coating film, but some blotting with ink were observed.

Table 1

No.	Specific Surface Area of Silica	Surface-treatment Reagent		Anion Source Compound	Adsorption Amount of Treated Powder	Adsorption Amount of Untreated Original Powder	Ratio of Adsorption Amounts	Nitrogen Content %
		Kinds	Amount					
Example 1	200	N-β(aminoethyl)-γ-aminopropyltrimethoxy silane	20	Sodium p-toluenesulfonate	22	12	183	0.50
Example 2	380	γ-aminopropyltrimethoxy silane	53	Sodium benzoate	29	15	193	0.56
Example 3	300	γ-aminopropyltrimethoxy silane γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	30 30	Sodium 2-naphthalenesulfonate	14	8	175	0.92
Comparison Example 1	200	γ-aminopropyltrimethoxy silane	8	Sodium p-toluenesulfonate	15	12	125	0.10
Comparison Example 2	380	γ-aminopropyltriethoxy silane	8	Sodium benzoate	19	15	127	0.09
Comparison Example 3	300	γ-aminopropyltrimethoxy silane γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	4 4	Sodium 2-naphthalenesulfonate	10	8	125	0.08
Example 4	380	γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	70	Sodium benzenesulfonate	58	19	305	0.95
Example 5	200	γ-aminopropyltriethoxy silane	32	Sodium benzenesulfonate	17	10	170	0.32
Example 6	300	γ-aminopropyltriethoxy silane γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	20 20	Sodium benzenesulfonate	38	15	253	0.68
Comparison Example 4	380	γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	28	Sodium benzenesulfonate	13	19	68	0.28
Comparison Example 5	200	γ-aminopropyltriethoxy silane	28	Sodium benzenesulfonate	11	10	110	0.18
Comparison Example 6	300	γ-aminopropyltriethoxy silane γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	12 12	Sodium benzenesulfonate	12	15	80	0.23
Comparison Example 7	200	γ-aminopropyltriethoxy silane hexamethyldisilazane	30 5	Sodium benzenesulfonate	—	10	—	0.22
Comparison Example 8	150	γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	40	Sodium benzenesulfonate	10	8	125	0.12

(Note) Specific Surface Area is the value by the BET method (m<sup>2</sup>/g). Amount of Surface-treatment Reagent is mmol/100g. Adsorption Amounts of Treated Powder and Untreated Original Powder are %. Ratio of Adsorption Amounts is the ratio (%) of the adsorption amount after the surface-treatment to the adsorption amount of the original powder before the surface-treatment.

[Effectiveness on industry]

**[0048]** The surface-modified fine silica powder of the present invention has the excellent effect as the mixing material of the printing material. When said fine silica powder is mixed to use for the ink acceptor layer, there are no blotting with ink and cracking of coating film etc., and the excellent printing effect can be obtained. Specifically, in the printing by the ink-jet, there is no blotting with ink, and excellent clear nature and fixing of ink are obtained.

## Claims

1. A surface-modified fine silica powder for adsorbing the anion source compound, wherein the adsorption amount of the anion source compound to the surface-treated fine silica powder is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment.
2. The surface-modified fine silica powder according to claim [1], wherein the anion source compound is the surfonate or the carboxylate, and its adsorption amount is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment.
3. The surface-modified fine silica powder according to claim [1], wherein the anion source compound is sodium benzenesulfonate, and its adsorption amount is more than 15% of the additive amount to the fine silica powder.
4. The surface-modified fine silica powder according to claim [1], wherein the nitrogen content is 0.3 to 1.0%, and the adsorption amount of sodium benzenesulfonate is 15 to 60%, after the surface-treatment.
5. The surface-modified fine silica powder according to any one of claims [1] to [4], wherein the adsorption amount of the anion source compound is made to more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment, by surface-treating with a treatment reagent containing amino group comprising the organic silicon compound having the hydrolysis group or the silanol group combined with silicon atom, and more than one kind of amino group.
6. The surface-modified fine silica powder according to claim [5], wherein the treatment reagent containing amino group is surface-treated with an organosilane shown in the general formula [1] of  $(R1)_n \cdot (R2)SiY_{(3-n)}$ , where R1 is a monovalence hydrocarbon group, R2 is a hydrocarbon group containing more than one kind of the amino group, Y is a hydrolysis group or a hydroxyl group, and n is 0, 1, or 2.
7. The surface-modified fine silica powder according to claim [6], wherein 100g of the fine silica powder is surface-modified under dry-process using more than 10mmol of one or more than two kinds of organosilane shown in the formula [1].
8. The surface-modified fine silica powder according to any one of claims [1] to [7], wherein the original fine silica powder is fumed-silica having the specific surface area of 50 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method.
9. The surface-modified fine silica powder according to any one of claims [1] to [8], wherein said fine silica powder is hydrophilic, and is used as the material of the ink acceptor layer of the printing material.
10. A low viscosity silica slurry comprising the fine silica powder according to claim [1], wherein the adsorption amount of the anion source compound is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment, the specific surface area is 200 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method, nitrogen content is 0.3 to 1.3%, and the viscosity is 1 to 50mPa·s under pH of 3 to 6 and the silica concentration is 15 to 30%.
11. A forming material of the ink acceptor layer containing 5 to 30% of the surface-modified fine silica powder according to any one of claims [1] to [10].
12. An ink jet printing material coated with the liquid comprising the material of the ink acceptor layer according to claim [11].

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> C01B33/18 D21H19/40 B01J20/10 B41M5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C01B33/12-33/193 B41M5/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-178384, A (Canon Inc.), 05 August, 1987 (05.08.87), Full text (Family: none)	1-12
Y	JP, 60-224580, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 08 November, 1985 (08.11.85), Full text (Family: none)	1-12
Y	JP, 58-185405, A (Nippon Aerojiru K.K.), 29 October, 1983 (29.10.83), Full text (Family: none)	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 15 December, 2000 (15.12.00)		Date of mailing of the international search report 16 January, 2001 (16.01.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# Als wäßrige Kunstharz-Dispersionen vorliegende Lacke oder Grundierungen mit einem mineralischen Füllstoff

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines speziellen mineralischen Füllstoffs in Lacken oder Grundierungen gemäß Anspruch 1 bzw. auf Lacke oder Grundierungen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 2.

Aus der DE-OS 33 25 064 ist es bekannt, feinstteilige mineralische, gegen korrosionserzeugende Agenzien beständige Stoffe, die mit einer zwischen einem Bindemittel und dem Füllstoff haftungsvermittelnden Beschichtung versehen sind, als korrosionsschützende Füllstoffe in Lacken und Grundierungen zu verwenden. Ein solcher Füllstoff ist feinstgemahlener Wollastonit. Die Bindemittel sind in der DE-OS 33 25 064 lösungsmittelhaltige Harz-Systeme, und die Füllstoffe, insbesondere der Wollastonit, sind dementsprechend mit Epoxisilan oberflächenbehandelt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Gedanken der Verwendung von beschichtetem Wollastonit als Füllstoff in Lacken und Grundierungen so auszugestalten, daß er auch bei als wäßrige Kunstharz-Dispersion vorliegenden Lacken und Grundierungen realisierbar ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die in Anspruch 1 wiedergegebene Lehre gelöst.

Das Aminosilan geht einerseits eine feste Verbindung mit dem Wollastonit ein und gibt andererseits nach außen hin eine als Amin sich darstellende Oberfläche ab. Diese ergibt eine gute Benetzung durch das Kunstharz-Bindemittel, und zwar sowohl in der wäßrigen Atmosphäre (Naßlack-Zustand) als auch im Trockenfilm-Zustand. Dadurch stellt sich eine hohe Sperrfähigkeit gegen korrosionserzeugende Agenzien ein und wird die passive Korrosionsschutzwirkung des Füllstoffs, d.h. der Barriereeffekt, besonders wirksam zur Geltung gebracht.

Ein überraschender zusätzlicher Effekt besteht darin, daß bei den in Betracht kommenden Füllgraden (Pigmentvolumenkonzentration (PVK) im Bereich von 20 bis 23 %) auch ohne entsprechende Hilfsmittel über mindestens mehrere Monate hinweg (bisheriger Beobachtungszeitraum) kein Absetzen der Füllstoffe eintritt. Dadurch kann die Zufügung der sonst üblichen Gelier- oder Verdickungsmittel entfallen, welche im fertigen Film häufig zu Störungen im Wasserhaushalt und damit zu einer Schwächung der Sperrwirkung gegen korrosionserzeugende Agenzien geführt haben.

Dank der hohen Stabilität gegen Absetzen können die Lacke bzw. Grundierungen ferner in der Verarbeitungskonsistenz geliefert werden. Es ist also nicht mehr erforderlich, für die Lagerung und Lieferung eine höhere Konsistenz einzustellen, um das Absetzen zu vermeiden, und erst kurz vor der Verarbeitung durch Zusatz von Verdünnungsmitteln die Verarbeitungskonsistenz herzustellen. Dies ist ein für die Praxis erheblicher Vorteil.

Die Erfindung verwirklicht sich außer in dem Gedanken der Verwendung des mit Aminosilan beschichteten Wollastonits auch in den so hergestellten Lacken oder Grundierungen und ist dann in der im Kennzeichen des Anspruchs 2 wiedergegebenen Zusammensetzung charakterisiert.

Als "Zusatzstoffe" sollen hierbei Stoffe verstanden sein, die die Eigenschaften des Films bzw. seine Haftung auf dem metallischen Untergrund verbessern. "Hilfsmittel" sollen Stoffe sein, die die Herstellung der Lacke bzw. Grundierungen sowie ihre Verarbeitbarkeit erleichtern, zum Beispiel Netzmittel und Entschäumer.

Das gemäß Anspruch 3 als Zusatzstoff einsetzbare Talkum fördert die Haftung auf Stahl und führt zu einer Erhöhung der Flexibilität der getrockneten Lack- oder Grundierungsschicht.

Das gemäß Anspruch 4 einsetzbare Zinkphosphat kann sich insbesondere in der Spätphase der Korrosion als korrosionsverzögernd auswirken.

Bei den Versuchen wurde in der Anfangsphase festgestellt, daß die erfindungsgemäßen, aus Kunstharz-Dispersionen bestehenden Lacke oder Grundierungen beim Spritzen die Neigung hatten auszuflocken. Der Grund hierfür war vermutlich, daß die Dispersion durch die hohe Scherbeanspruchung beim Spritzen gebrochen wurde.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß dieser Übelstand behoben werden kann, wenn den Lacken oder Grundierungen gemäß Anspruch 5 ein Anteil von N-Methylpyrrolidon zugesetzt wird.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Lacke oder Grundierungen empfiehlt sich die Verfahrensweise nach Anspruch 6.

In dem Verfahrensschritt a) wird eine Dispergierung vorgenommen, um Zusatzstoffe wie Talkum und Zinkphosphat gut zu verteilen, wobei aber darauf geachtet werden muß, daß die Dispersion keinen Schaden nimmt. Die Dispergierung wird mit einer Teilmenge der Kunstharz-Dispersion vorgenommen, so daß die dispergierten Zusatzstoffe und Hilfsmittel schon in ihr späteres Milieu eingebracht sind.

Die Hinzufügung des feinstteiligen Wollastonits in dem Verfahrensschritt b) erfordert keine Dispergierung. Diese sollte auch deshalb unterbleiben, weil sie für die Beschichtung des Wollastonits gefährlich sein kann. Der Wollastonit wird gleichmäßig eingerührt. In den Versuchen geschah dies, bis ein auf Polyesterfolie aufgegossener nasser Film im Durchlicht völlig homogen erschien, was leicht im Verlaufe weniger 5 Minuten zu erreichen war.

In dem Verfahrensschritt c) erfolgt das "Auflacken" bis zur Verarbeitungsreife. Zur Einstellung der gewünschten Verarbeitungviskosität kann dabei noch der Zusatz kleiner Mengen voll-entsalzten Wassers erforderlich sein.

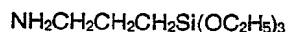
Gemäß Anspruch 7 ist es zweckmäßig, in dem Verfahrensschritt a) etwa die Hälfte der Kunstharz- 10 Dispersion zu verwenden.

Das N-Methylpyrrolidon kann gemäß Anspruch 8 im letzten Verfahrensschritt beigemischt werden.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Wollastonit ist durch eisenfreie Vermahlung von natürlichem  $\beta$ -Wollastonit hergestellt. Die chemische Analyse ergibt folgende Anteile in Gewichts-%:

	SiO <sub>2</sub>	51
15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2
	CaO + MgO	43,0
	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,2
	Glühverlust	3,0

20 Das zur Beschichtung dienende Aminosilan hat die exakte Bezeichnung Gamma-Aminopropyltriäthoxysilan und die Formel



25 So beschichtete Wollastonitmehle werden von der Firma Quarzwerke GmbH in 5020 Frechen in verschiedenen Feinheitstufen unter der Bezeichnung "Tremin 283" in den Handel gebracht. Zwei dieser Mehle sind wie folgt charakterisiert:

30	Tremin 283	400 AST	600 AST
	<u>Sedimentationsanalysen</u>		
35	Sinkgeschwindigkeits-Äquivalent-Ø	Gesamtrückstand in Gew.-%	
	25 µm		
	16	$3 \pm 2$	
	10	13	$3 \pm 2$
40	6,3	33	10
	4	55	35
	2,5	70	63
45	Spez. Oberfläche BET m <sup>2</sup> /g (DIN 66132)	3	4
	Ölzahl g/100 g (DIN 53199)	25	26
50	Schüttdichte g/cm <sup>3</sup>	0,65	0,58

Für die Versuche wurde als das Bindemittel bildende Kunstharz-Dispersion ein Acrylat-Styrol-Copolymer mit einem Festkörperanteil von 50 %, Rest Wasser verwendet, welches unter der Bezeichnung 55 "Acronal DS 6000" (eingetragenes Warenzeichen der Firma BASF) im Handel ist.

Nachstehend werden zwei Ausführungsbeispiele beschrieben.

Beispiel 1

Bei dem Verfahrensschritt a) wurden folgende Bestandteile dispergiert:

5

Bestandteil	Bezeichnung Hersteller	Gewichts-% von der fertigen Dispersion
Kunstharz-Dispersion	Acronal DS 6000 BASF, Ludwigshafen	32,37
Netzmittel	Colloperse 188 A Münzing Chemie, Heilbronn	0,23
Entschäumer	Nopco 8034 Münzing Chemie, Heilbronn	0,23
Talkum	Microtalc AT 1 Norwegian Talc, Bergen/Norwegen	5,26
Zinkphosphat	Zinkphosphat PZ 20 Société des Couleurs Zinciques, Aubervilliers/Frankreich	5,79
Eisenoxidpigment	Bayferox 110 Bayer AG	0,74

Diese Zusammensetzung wurde unter dem Dissolver (Pendraulik) mit Zahnscheibe bei etwa 6 m/s Umfangsgeschwindigkeit über eine Dauer von 20 Minuten dispergiert.

In die Dispersion wurde in dem Verfahrensschritt b) langsam eingeührt

35

mit Aminosilan beschich- teter Wollastonit	Tremin 283-600 AST Quarzwerke GmbH	16,18
---	---------------------------------------	-------

40

Die sich ergebende Mischung wurde in einem Verfahrensschritt c) mit folgender Zusammensetzung versetzt:

45

Kunststoff-Dispersion	Acronal DS 6000 BASF, Ludwigshafen	32,21
Entschäumer	Nopco NXZ Münzing Chemie, Heilbronn	0,23
Filmbildner N-Methylpyrrolidon	—	5,41
Verdünnung Wasser, vollentsalzt	—	1,35

50

55



Diese Zusammensetzung stellt eine Rostschutz-Grundierung mit einer Pigmentvolumenkonzentration (PVK) von 23,0 % dar, deren Auslaufzeit im 4 mm DIN-Becher 55 Sekunden beträgt und die für Spritzauftrag (4 bar, 1,5 mm Düse) geeignet ist.

Mit dieser Rostschutzgrundierung wurden Versuche angestellt.

- 5 Bei Schichtdicken von 70 bis 80  $\mu\text{m}$  beträgt die korrosive Unterwanderung am Schnitt-O bis 0,5 mm nach Belastung mit 3 Zyklen Korrosionswechseltest (Prüfblatt 621-415, Verband der Automobilindustrie).

Flächenrost und Blasenbefall sind nicht zu beobachten.

Die Haftung erweist sich bei Anbringen eines Gitterschnittes nach DIN 53151, Verfahren B, und anschließendem Klebebandabriß mit Gto als sehr gut.

- 10 Bis zu Krümmungsradien von 2 mm hinunter (Dornbiegung nach DIN 53152) zeigt die Beschichtung eine fehlerfreie Flexibilität.

Nach mehreren Monaten ist keine erkennbare Sedimentation zu beobachten.

## 15 Beispiel 2

Dieses Beispiel entspricht im wesentlichen dem Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß das Zinkphosphat weggelassen und dafür der Anteil an mit Aminosilan beschichtetem Wollastonit erhöht worden ist.

20

25

a)

30	Kunststoff-Dispersion	Acronal DS 6000 BASF, Ludwigshafen	32,32
	Netzmittel	Colloperse 188 A Münzing Chemie, Heilbronn	0,23
35	Entschäumer	Nopco 8034 E Münzing Chemie, Heilbronn	0,23
40	Talkum	Microtalc AT 1 Norwegian Talc, Bergen/Norwegen	5,29
45	Eisenoxidpigment	Bayferrox 110 Bayer AG	0,73

b)

50	mit Aminosilan beschich- teter Wollastonit	Tremin 184-400 AST Quarzwerte GmbH	22,11
----	---	---------------------------------------	-------

55

c)

5	Kunststoff-Dispersion	Acronal DS 6000 BASF, Ludwigshafen	32,44
	Entschäumer	Nopco NXZ Münzing Chemie, Heilbronn	0,24
10	Filmbildner N-Methylpyrrolidon	—	5,13
15	Verdünnung Wasser, vollentsalzt	—	1,28

Die Viskosität der so hergestellten Rostschutzgrundierung war durch eine Auslaufzeit von 60 Sekunden charakterisiert. Auch hier wurde bei 4 bar Spritzdruck in einer 1,5 mm Düse gespritzt.

Die Ergebnisse der geprüften Proben hinsichtlich Unterwanderung, Flächenrost und Flexibilität entsprachen im wesentlichen denen des Beispiels 1. Dies gilt auch hinsichtlich der überraschenden Stabilität gegen Sedimentation ohne Zusatz von Geliermitteln.

Ein Unterschied ist jedoch im Blasenbefall zu verzeichnen. Die Prüfung nach DIN 53209 ergab:

	Rezeptvariante	1 Zyklus	2 Zyklen	3 Zyklen
25	Beispiel 1	m2 g1 *	m0 g0	m0 g0
	Beispiel 2	m2 g2-3 *	m2 g2-3 *	m3 g2-3 **

\* = in einer Umgebung bis etwa 5 mm vom Schnitt

\*\* = in einer Umgebung bis etwa 10 mm vom Schnitt und auf der Fläche vereinzelt verstreut.

Die Versuche lassen erkennen, daß Zinkphosphat regulierend auf die spätere Korrosionsphase einwirkt, was daraus zu ersehen ist, daß der Blasenbefall in dem Zinkphosphat enthaltenden Beispiel 1 unterbunden ist.

#### 40 Ansprüche

1. Die Verwendung von feinstteiligem, mit Aminosilan beschichtetem Wollastonit als korrosionsschützender Füllstoff in als wäßrige Kunstharz-Dispersionen vorliegenden Lacken oder Grundierungen.

2. Als wäßrige Kunstharz-Dispersionen vorliegende Lacke oder Grundierungen mit einem feinstteiligen mineralischen Füllstoff, gekennzeichnet durch folgende prozentuale Gewichtsanteile, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Lacks bzw. der fertigen Grundierung:

a) 62 bis 80 % einer wäßrigen Kunstharz-Dispersion;

b) 15 bis 25 % eines mit einem Aminosilan beschichteten feinstteiligen Wollastonits;

c) Rest Zusatzstoffe, Hilfsmittel und Wasser

3. Lacke oder Grundierungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoff 4 bis 7 Gewichts-% Talcum enthalten.

4. Lacke oder Grundierungen nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoff 4 bis 7 Gewichts-% Zinkphosphat enthalten.

5. Lacke oder Grundierungen nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoff 4 bis 7 Gewichts-%, N-Methylpyrrolidon enthalten.

6. Verfahren zur Herstellung eines Lacks oder einer Grundierung nach den Ansprüchen 2 bis 5, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

a) eine Teilmenge der Kunstharz-Dispersion wird mit mindestens einem Teil der Zusatzstoffe und Hilfsmittel dispergiert;

b) der beschichtete Wollastonit wird in die nach a) hergestellte Dispersion ohne Dispersionswirkung gleichmäßig eingemischt;

5 c) der Rest der Kunstharz-Dispersion und gegebenenfalls der Rest der Zusatzstoffe und Hilfsmittel und das Wasser werden mit der nach b) hergestellten Mischung vermischt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Verfahrensschritt a) etwa die Hälfte der Kunstharz-Dispersion mit den Zusatzstoffen und Hilfsmitteln dispergiert wird.

10 8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das N-Methylpyrrolidon zusammen mit dem Rest der Kunstharz-Dispersion in dem Verfahrensschritt c) beigemischt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 262 455 A1**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:

**04.12.2002 Bulletin 2002/49**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C01B 33/18, D21H 19/40,**

**B01J 20/10, B41M 5/00**

(21) Application number: **00961191.4**

(86) International application number:

**PCT/JP00/06507**

(22) Date of filing: **22.09.2000**

(87) International publication number:

**WO 01/021529 (29.03.2001 Gazette 2001/13)**

(84) Designated Contracting States:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

• **MUROTA, Masamichi Yokkaichi Plant**

**Yokkaichi-shi Mie 510-0841 (JP)**

• **AMANO, Yuki Yokkaichi Plant**

**Yokkaichi-shi Mie 510-0841 (JP)**

(30) Priority: **22.09.1999 JP 26856599**

(71) Applicant: **Nippon Aerosil Co., Ltd.**  
**Shinjuku-ku, Tokyo 163-0913 (JP)**

(74) Representative: **HOFFMANN EITLE**

**Patent- und Rechtsanwälte**

**Arabellastrasse 4**

**81925 München (DE)**

(72) Inventors:

- **SHIRONO, Hirokuni, Yokkaichi Plant**  
**Mie 510-0841 (JP)**

(54) **SURFACE MODIFIED FINE SILICA POWDER AND USE THEREOF**

(57) The surface-modified fine silica powder of the present invention has the excellent effect as the mixing material of the printing material. When said fine silica powder is mixed to use for the ink acceptor layer, there are no blotting with ink and cracking of coating film etc.,

and the excellent printing effect can be obtained. Specifically, in the printing by the ink-jet, there is no blotting with ink, and excellent clear nature and fixing of ink are obtained.

**EP 1 262 455 A1**

**Description**

[Field of the invention]

**[0001]** Present invention relates to a surface-modified fine silica powder suitable as a material of an ink acceptor layer having the excellent printing effect, and its forming liquid or a printing material. Concretely, the present invention relates to the surface-modified fine silica powder having the excellent printing effect by being the adsorption amount of an anion source compound as an index and making its amount to more than a constant level, and its application to the ink acceptor layer. Especially, the surface-modified fine silica powder of the present invention is suitable as various printing materials for an ink-jet printing.

[Discussion of the background]

**[0002]** The ink acceptor layer has been coated on a surface of a recording paper used for printers of an electric instrument etc., in order to raise the printing effect, i.e. clear nature and fixing property etc. of ink. As a material of this ink acceptor layer, the materials having good fixing property without blotting with ink have been used, and the fine silica powder also has been used as one of said materials. However, when the fine silica powder is used for the ink-jet printer, which has been widely spread recently, the blotting with ink may occur on the surface of the recording paper at the time of printing, so that its improvement is acquired.

**[0003]** Although various surface-modified treatments have been conventionally known about the fine silica powder, it has been not known yet that the process, in which the printing effect is improved basing on the specific index about the surface-treatment. Therefore, when some surface-modified fine silica powders are used as the material of the ink acceptor layer, the printing effect cannot be improved sufficiently. Especially, in the printing materials used for ink-jet printing, sufficient effect may not be obtained.

**[0004]** Moreover, although the conventional fine silica powder has been used as a viscosity increasing reagent, when said fine silica powder is added to a coating material or printing ink etc., there are some problems in which the viscosity of slurry becomes high rapidly and the viscosity preparation becomes difficult when the much amount of fine silica powders is added.

[Object of the invention]

**[0005]** Present invention solves above-mentioned problems, and provides the surface-modified fine silica powder suitable as the material of the ink acceptor layer or the printing material etc. used for the ink-jet printing etc., by making the adsorption amount of the anion source compound as the index, and surface-treating until that said adsorption amount becomes more than the constant level. In addition, the present invention also provides the material of the ink acceptor layer or the printing material, which uses this surface-modified fine silica powder. Moreover, as a concrete example of the above-mentioned surface-modified fine silica powder, the present invention also provides the fine silica powder surface-treated with a specific silane compound containing an amino group. Furthermore, with above-mentioned properties, when the surface-modified fine silica powder of the present invention is used to make the silica slurry, the silica slurry, in which the viscosity is remarkably lower than that of using the conventional fine silica powder and the flowability is excellent, can be obtained.

[Disclosure of the invention]

**[0006]** The surface-modified fine silica powder of the present invention is surface-treated, until that the adsorption amount of the anion source compound becomes more than 150% of that of the untreated original powder. By doing such surface-treatment, when said fine silica powder of the present invention is used as the material of the ink acceptor layer, the excellent printing effect being free from blotting with ink can be obtained. As the surface-treatment reagent, the treatment reagent containing an amino group is used suitably. As the anion source compound, a sulfonate and a carboxylate can be used. These acid salts are combined easily with the amino group induced on the surface of the fine silica powder by the surface-treatment, so that said acid salts are suitable as the index being the surface-treatment degree. Regarding the surface-modified fine silica powder of the present invention, it is preferable that fumed-silica having the specific surface area of 50 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method is used as the original powder. By using fumed-silica having this specific surface area, the surface-modified fine silica powder having high adsorption amount to the anion source compound, can be obtained.

**[0007]** The surface-modified fine silica powder of the present invention is surface-treated with the treatment reagent containing the amino group having a radical group, for example, an organosilane having a hydrolysis group or a silanol group with the amino group, in which said organosilane is shown in the general formula [1] of R<sub>1</sub><sub>n</sub>·R<sub>2</sub>SiY<sub>(3-n)</sub> preferably.

By using such treatment reagent containing the amino group, the hydrolysis condensation reaction between the fine silica powder and the surface-treatment reagent advances, so that the surface-modified fine silica powder having the amino group on the surface can be obtained suitably. Since this amino group is combined chemically with the silicon atom on the surface of silica, said amino group does not separate and change easily with the passage of time. In addition, by using more than two kinds of surface-treatment reagents containing the amino group, the amino group having different reactivity can be induced on the surface of the surface-modified fine silica powder. By inducing the amino group having different reactivity, the reactivity to the anion source compound becomes widely rather than the case of treating with the surface-treatment reagent containing one kind of the amino group, so that more kinds of the anion source compounds can be corresponded.

**[0008]** Moreover, the surface-modified fine silica powder of the present invention is surface-treated with the silane compound containing amino group, and the amino group having the amount of more than constant levels is induced on the surface of silica, so that the silica slurry having low viscosity also with high slurry concentration can be obtained.

**[0009]** That is, the present invention relates to the surface-modified fine silica powder comprising the following constitutions, and its application.

(1) A surface-modified fine silica powder for adsorbing the anion source compound, wherein the adsorption amount of the anion source compound to the surface-treated fine silica powder is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment.

(2) The surface-modified fine silica powder according to above-mentioned (1), wherein the anion source compound is the surfonate or the carboxylate, and its adsorption amount is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment.

(3) The surface-modified fine silica powder according to above-mentioned (1), wherein the anion source compound is sodium benzenesulfonate, and its adsorption amount is more than 15% of the additive amount to the fine silica powder.

(4) The surface-modified fine silica powder according to above-mentioned (1), wherein the nitrogen content is 0.3 to 1.0% and the adsorption amount of sodium benzenesulfonate is 15 to 60%, after the surface-treatment.

(5) The surface-modified fine silica powder according to any one of above-mentioned (1) to (4), wherein the adsorption amount of the anion source compound is made to more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment by surface-treating with a treatment reagent containing amino group, which comprises the organic silicon compound having the hydrolysis group or the silanol group combined with the silicon atom, and more than one kind of amino group.

(6) The surface-modified fine silica powder according to above-mentioned (5), wherein the treatment reagent containing amino group is surface-treated with an organosilane shown in the general formula [1] of  $(R1)_n \cdot (R2)SiY_{(3-n)}$ , where R1 is a monovalence hydrocarbon group, R2 is a hydrocarbon group containing one or more amino groups, Y is a hydrolysis group or a hydroxyl group, and n is 0, 1, or 2.

(7) The surface-modified fine silica powder according to above-mentioned (6), wherein 100g of the fine silica powder is surface-modified under dry-process using more than 10mmol of one or more than two kinds of organosilane shown in the formula [1].

(8) The surface-modified fine silica powder according to any one of above-mentioned (1) to (7), wherein the original fine silica powder is fumed-silica having the specific surface area of 50 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method.

(9) The surface-modified fine silica powder according to any one of above-mentioned (1) to (8), wherein said fine silica powder is hydrophilic, and is used as the material of the ink acceptor layer of the printing material.

(10) A low viscosity silica slurry comprising the fine silica powder according to above-mentioned (1), wherein the adsorption amount of the anion source compound is more than 150% of that of the original silica powder before the surface-treatment, the specific surface area is 200 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method, nitrogen content is 0.3 to 1.3%, and the viscosity is 1 to 50mPa·s, under pH of 3 to 6 and the silica concentration is 15 to 30%.

(11) A forming material of the ink acceptor layer containing 5 to 30% of the surface-modified fine silica powder according to any one of above-mentioned (1) to (10).

(12) An ink-jet printing material coated with the liquid comprising the forming material of the ink acceptor layer according to above-mentioned (11).

[Best embodiment of the invention]

**[0010]** Hereafter, the present invention is explained concretely with the embodiments. In addition, % is weight % unless it is shown especially.

**[0011]** The surface-modified fine silica powder of the present invention is that the adsorption amount of the anion source compound to the surface-treated fine silica powder is more than 150% of that of original silica powder before the surface-treatment. The anion source compound means the compound that has the anion group combined with the amino group induced on the surface of the fine silica powder, for example, the sulfonate or the carboxylate etc. Concretely, as the sulfonate, toluenesulfonate, benzenesulfonate, and naphthalenesulfonate, such as sodium p-toluenesulfonate, sodium benzenesulfonate, sodium 1-naphthalenesulfonate, sodium 2-naphthalenesulfonate, and 2 sodium 2,6-naphthalenesulfonate, can be used. As the carboxylate, benzoate and naphthalenecarboxylate, such as sodium benzoate, sodium p-methylbenzoate, sodium 1-naphthalenecarboxylate, sodium 2-naphthalenecarboxylate, can be used.

**[0012]** The surface-modified fine silica powder of the present invention shows the surface-modified degree by making the adsorption amount of the anion source compound as the index. Moreover, said fine silica powder has higher adsorption amount of the anion source compound than the untreated original powder. Specifically, the adsorption amount of the anion source compound is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment. Since the surface-modified fine silica powder of the present invention has such high adsorption ability, when said fine silica powder is mixed in the ink acceptor layer etc., the blotting with ink can be prevented effectively. In addition, when this adsorption amount is less than 150%, the surface-treatment degree is not enough, and the blotting with ink etc. can not be prevented sufficiently.

**[0013]** As the example of the adsorption amount of the anion source compound, the adsorption amount of sodium benzenesulfonate is mentioned. The example of the surface-modified fine silica powder of the present invention is that the adsorption amount of sodium benzenesulfonate is more than 15% of the additive amount to the fine silica powder having basic amount. That is, as the concrete example, the fine silica powder is mentioned, in which said fine silica powder can adsorb more than 15% of sodium benzenesulfonate, when 100ml of sodium benzenesulfonate aqueous solution having 2.5mmol / g is added to 2g of the surface-treated fine silica powder. Regarding said fine silica powder, the adsorption amount after the surface-treatment is about more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment in general. Regarding the fine silica powder being the adsorption amount of sodium benzenesulfonate of less than 15%, the blotting with ink can not be prevented sufficiently, when it is mixed in the ink acceptor layer.

**[0014]** In addition, the adsorption amount of the anion source compound can be determined, by measuring the amounts of the anion source compounds in the aqueous solutions before and after. Concretely, for example, the adsorption amount of the anion source compound to the fine silica powder can be determined by the way that the fine silica powder having constant amount is added to the anion source compound aqueous solution to be dispersed with stirring, and the fine silica powder is removed after the fixed time. Then, the concentrations of the anion source compounds contained in the aqueous solutions before adding the fine silica powder and after removing the fine silica powder, are measured by a spectrophotometer etc., to determine the adsorption amount of the anion source compound by this concentration difference.

**[0015]** The surface-modified fine silica powder of the present invention has the specific surface area of more than  $50\text{m}^2/\text{g}$  by the BET method, preferably more than  $200\text{m}^2/\text{g}$ , more preferably  $250\text{m}^2/\text{g}$ . When this specific surface area is less than  $50\text{m}^2/\text{g}$ , the induced amount of the amino group per unit surface area is limited at the time of surface-treating, so that the fine silica powder cannot have high adsorption ability to the anion source compound. Moreover, the fine silica powder by the vapor phase method having the specific surface area of more than  $400\text{m}^2/\text{g}$ , is not commercially produced now. When this specific surface area is too large, the induced amount of the amino group is restricted naturally. Therefore, it is suitable that the particle size of silica has the specific surface area of 50 to  $400\text{m}^2/\text{g}$  by the BET method.

**[0016]** Moreover, it is preferable that the surface-modified fine silica powder is the fine powder made by the vapor phase method, i.e., fumed-silica. Since the silica powder obtained by wet-process has the large agglomerated particles, it is difficult to modify uniformly with the amino-silane on the surface of particle. Therefore, the adsorption amount to the anion source compound becomes low. Moreover, since a transparent feeling does not come out when the ink acceptor layer is formed, it is not desirable. As the example of the production by the vapor phase method, the flame hydrolysis method using tetrachlorosilane as a raw material is known. As the silica powder made by the vapor phase method, for example, the products made by NIPPON AEROSIL Co., Ltd. (Tradenames are Aerosil 1200, Aerosil 1200CF, Aerosil 1300, Aerosil 1300CF, Aerosil 380, and Aerosil 380S), the product made by Cabot Co. (Tradename is Cabosil), the product made by Wacker Co. (Tradename is HDK), the product made by Tokuyama Co. (Tradename is Reorosil), etc., are used.

**[0017]** The fine silica powder made by the vapor phase method has the hydroxyl group on the surface, and although said fine silica powder has the adsorption ability to the anion, its amount is low. The adsorption amount of the anion source compound is about several % to several 10 % in the case of the untreated fine silica powder. Therefore, the fine silica powder of the present invention is surface-treated, with the treatment reagent containing the amino group preferably, until the level showing that the adsorption amount is more than 150% of that of the untreated original powder.

**[0018]** As mentioned above, the surface-modified fine silica powder is surface-treated with the treatment reagent containing the amino group preferably, and its nitrogen content is more than 0.3%. When the nitrogen content is less than 0.3%, the adsorption ability to sodium benzenesulfonate is low, and the adsorption amount of more than 15% can not be obtained. In addition, regarding the amount of the amino group induced on the surface of silica by the surface-modified treatment, about 1% of nitrogen content is a limit from various conditions, and at this time, the adsorption amount of sodium benzenesulfonate is about 60%.

**[0019]** It is available that the amino group induced on the surface of the fine silica powder has any one or more kinds of the 1st class amine, the 2nd class amine, the 3rd class amine, or the 4th class ammonium salt. As such treatment reagent containing the amino group, an organic silicon compound is preferable, in which said silicon compound has at least one of the hydrolysis group or the silanol group connected directly with silicon atom in 1 molecule, and at least one of the hydrocarbon group having more than one of the amino group connected with silicon atom by carbon-silicon bond. By using such organic silicon compound, these hydrolysis and silanol groups occur the condensation reaction with the silanol group on the surface of the fine silica powder by the hydrolysis etc., so that its formed compound is fixed chemically on the surface of fine silica powder. That is, the fine silica powder having the amino group on the surface can be obtained, by fixing the organic silicon compound having the amino group on the surface of the fine silica powder, and the anion compound can be adsorbed on the surface of silica by the cation property of the amino group.

**[0020]** As such organic silicon compound, for example, the organosilane shown in the following general formula [1] is suitable.



where, R1 is a monovalence hydrocarbon group, R2 is a hydrocarbon group having more than one of the amino group, Y is a hydrolysis group or a hydroxyl group, n is 0, 1, or 2.

**[0021]** This hydrolysis group (Y) etc. is connected with the silanol group etc. on the surface of fine silica powder to induce the amino group (R) on the surface of silica. Moreover, the hydrocarbon group (R1) etc. is connected with other hydrolysis group etc. to have high adsorption strength to the surface of silica.

**[0022]** As this organic silicon compound, for example,  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane,  $\gamma$ -aminopropyltriethoxy silane,  $\gamma$ -(2-amino ethyl) aminopropyltrimethoxy silane,  $\gamma$ -(2-amino ethyl) aminopropyltriethoxy silane, N-phenyl- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane, N-phenyl- $\gamma$ -aminopropyltriethoxy silane, or octadecyldimethyl(3-(trimethoxysilil)propyl) ammoniumchloride, etc., can be used concretely. It is available that one or more than two kinds of these reagents can be used. By using more than two kinds of these reagents, the amino group having different reactivity can be induced on the surface. By inducing the amino group having different reactivity, the width of reactivity spreads rather than the case of surface-treating with one kind of the treatment reagent containing the amino group, and can correspond to more kinds of the anion source compound.

**[0023]** It is suitable that the using amount of the surface treatment reagent is more than 10mmol (10mmol / 100g), preferably more than 30mmol (30mmol / g), to 100g of the fine silica powder. When the using amount of the treatment reagent is less than this amount, the surface-treatment effect is not obtained sufficiently. In addition, the number of silanol, which reacts with the amino group in the silane compound containing the amino group, is almost constant per unit area on the surface of silica, and the amount of the induced amino group is limited for the three-dimensional obstruction of the coated alkyl group. Incidentally, the amount of nitrogen after the surface treatment is about 1% in general, even when the specific surface area of silica is large.

**[0024]** It is preferable that the surface-treatment is done by the dry-process. Conventionally, the wet-process is known in general, in which the silica is surface-treated in water by dropping amino silane to disperse (Journal of the Japan Society of Colour Material, Vol. 55, No. 9, P630 - 636, 1986). However, by this wet-process, in the case of the silica made by the vapor phase method, since the viscosity increasing is very high, the silica cannot be dispersed in water with high concentration. Therefore, the surface-treatment may not be done uniformly. Moreover, in the wet-process, it is necessary to dry after the surface-treatment, so that the treatment process becomes complicated. Furthermore, at the time of drying, the agglomeration occurs easily between the silica particles by the capillary tube pressure, and pulverizing is necessary, so that it is not economical. In addition, in the treatment process using hydrophobic reagent, which is also the dry-process, the surface-treated silica is hydrophobic, and cannot be dispersed in water, so that this process is not suitable to the ink acceptor layer comprising the material like water.

**[0025]** Since the surface-modified fine silica powder is connected with the amino group on the surface, said fine silica powder having the specific surface area of 200 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method contains about 0.3 to 1.0% of nitrogen, and becomes the low viscosity slurry when it is used as the water slurry. For example, under pH of 3 to 6 and 15 to 30% of the silica concentration, the silica slurry has high flowability, in which the viscosity is less than 50mPa·s,



preferably 1 to 50mPa·s. In addition, when the nitrogen content is less than 0.3%, the viscosity of the silica slurry in the standard range becomes more than 50mPa·s, so that the flowability decreases.

**[0026]** In the hydrophilic surface-modified fine silica powder of the present invention, when the ink acceptor layer coated on the surface of the printing paper is formed with the material like water, such as the slurry of the alcoholic solution etc., said surface-modified fine silica powder can be dispersed uniformly into this material, so that the excellent ink acceptor layer can be formed. When the silica is hydrophobic, the dispersibility to such a material like water is low, so that the preferable ink acceptor layer cannot be formed.

**[0027]** Moreover, by mixing the surface-modified fine silica powder with alcohol to become the silica slurry, the forming liquid of the ink acceptor layer can be obtained. It is suitable that the silica concentration of this liquid is 3 to 30%. When the surface-modified fine silica powder is less than 3%, the additive effect is a little, and when the surface-modified fine silica powder is more than 30%, the viscosity of the slurry becomes high. Therefore, they are not suitable for coating the solution uniformly. By coating this ink acceptor layer on the surface of the printing paper, such as the recording paper etc., the printing material suitable for ink-jets can be obtained.

**[Example]**

**[0028]** Hereinafter, the examples of the present invention are explained with the comparison examples. In addition, in these examples, the adsorption amount and hydrophilic of the anion source compound are measured with the following processes. The results of these examples 1 to 6 and the comparison examples 1 to 8 are shown in Table 1.

#### Measuring the adsorption amount

**[0029]** Sodium p-toluenesulfonate aqueous solution (2.5mmol/L) is put into a beaker, and added 2g of fine silica powders to disperse in this aqueous solution with stirring. After stirring for 5 minutes, this liquid is filtrated by a syringe having the filter, where a pore size is 0.45μm, and this filtrate is taken out the glass sample bottle to be extracted 1ml correctly with a measuring pipet, and this extracted liquid is put into the volumetric flask to be diluted with pure water to 100ml. Next, the transparency of the predetermined wavelength (220.8nm) light to the sample was measured using the spectrophotometer made by NIPPON BUNKO Co. (V-570). At this time, the quartz cell with capacity of 10mm adjusted to 100% with pure water was prepared, and pure water is put into a reference side and the above-mentioned diluted solution is put into a sample side. The measured value was calculated to obtain the adsorption amount by using the following formula (a). Then, the value of percentage of said calculated adsorption amount is determined as the sample adsorption amount. In addition, the adsorption amount of sodium benzenesulfonate can be calculated like above process. When the adsorption amounts of sodium benzoate and sodium 2-naphthalenesulfonate are measured instead of sodium p-toluenesulfonate, about sodium benzoate, the transparency is measured with the light of the wavelength of 224.0nm, and the adsorption amount is calculated with the following formula (b). About sodium 2-naphthalenesulfonate, transparency is measured with the light of the wavelength of 274.8nm, and the adsorption amount is calculated with the following formula (c). In addition, in the following formulas, Y is the concentration (mmol / L) of sodium p-toluenesulfonate in the extracted sample liquid, X is transparency (%), and Z is the adsorption amount (mmol / L) to the silica.

$$(a) Y = -4.32 \ln(X) + 19.76, \quad Z = 2.5 - Y$$

$$(b) Y = -5.42 \ln(X) + 24.86, \quad Z = 2.5 - Y$$

$$(c) Y = -9.06 \ln(X) + 41.76, \quad Z = 10 - Y$$

#### Hydrophilic evaluation

**[0030]** The hydrophilic is evaluated with the state, where the surface-modified fine silica powder is dispersed in water. Concretely, about 2g of the surface-modified fine silica powder is put into the beaker having capacity of 300ml, and 100ml of pure water is added to stir for one minute with the magnetic stirrer. Then, the fine silica powder, which floats on water, is determined as the hydrophilic powder.

Measuring the nitrogen content

**[0031]** The sample is oxidized at high temperature, and the generated NO<sub>x</sub> reacts with ozone to become the excited state. By measuring the light with the all nitrogen analysis equipment made by Mitsubishi Kagaku Co. (Trade name is TN-10) at the time of dropping the ground state from the excited state, the nitrogen content is determined.

Example1

**[0032]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 200m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil1200, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 20mmol / 100g of N-β-(aminoethyl)-γ-aminopropyltrimethoxy silane dissolved in the same weight of methanol, in which said silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBM603, was dropped onto the silica powder. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing a volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. The adsorption amount of sodium p-toluenesulfonate to this fine silica powder was 22%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 12%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 183% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.50%.

Example2

**[0033]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 380m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil1380S, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 53mmol / 100g of γ-aminopropyltrimethoxy silane dissolved in the same weight of methanol, in which said silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBE903, was dropped onto the silica powder. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. The adsorption amount of sodium benzoate to this fine silica powder was 29%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 15%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 193% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.56%.

Example 3

**[0034]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 380m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 380S, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 20mmol / 100g of γ-aminopropyltrimethoxy silane and 30mmol / 100g of γ-(2-aminoethyl) amino-propyltrimethoxy silane, which were dissolved in the same weights of methanol, were dropped simultaneously, in which the former silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBE903, and the later silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. The adsorption amount of sodium 2-naphthalenesulfonate to this fine silica powder was 14%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 8%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 175% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic.

Comparison Example 1

**[0035]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 300m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 1300, was put into the silica powder. While stirring under nitrogen atmosphere, 8mmol / 100g of γ-aminopropyltrimethoxy silane dissolved in the same weight of methanol, in which said silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBM903, was dropped onto the silica powder. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. This surface-modified silica powder was hydrophilic. However, the adsorption amount of sodium p-toluenesulfonate to this fine silica powder was 15%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 8%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 125% of that before the surface-treatment. Moreover, the nitrogen content was 0.10%.

Comparison Example 2

**[0036]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 380m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 380S, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 8mmol / 100g of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane dissolved in the same weight of methanol, in which said silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBE903, was dropped onto the silica powder. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. This surface-modified silica powder was hydrophilic. However, the adsorption amount of sodium benzoate to this fine silica powder was 19%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 15%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 127% of that before the surface-treatment. Moreover, the nitrogen content was 0.09%.

Comparison Example 3

**[0037]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 300m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 1300, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 4mmol / 100g of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane and 4mmol / 100g of  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane, which were dissolved in the same weight of methanol, were dropped simultaneously, in which the former silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBM903, and the later silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. This surface-modified silica powder was hydrophilic. However, the adsorption amount of sodium 2-naphthalenesulfonate to this fine silica powder was 10%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 8%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 125% of that before the surface-treatment. Moreover, the nitrogen content was 0.08%.

Example 4

**[0038]** 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 380m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 380S, was put into the mixer. While stirring under nitrogen atmosphere, 70mmol / 100g of  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane dissolved in the same weight of methanol, in which said silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020, was dropped onto the silica powder. Then, the mixed powder was heated at 200°C for one hour with stirring. After removing the volatile component, said mixed powder was cooled to be obtained the surface-modified fine silica powder. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 58%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 19%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 305% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.95%.

Example 5

**[0039]** The surface-modified fine silica powder was obtained like Example 4 excepting that 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 200m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil 200CF, and 32mmol / 100g of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane made by the SHINETSU KAGAKU Co, in which its tradename was KBE903, were used. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 17%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 10%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 170% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.32%.

Example 6

**[0040]** The surface-modified fine silica powder was obtained like Example 4 excepting that the silica powder synthesized by the vapor phase method and having the specific surface area of 300m<sup>2</sup> / g by the BET method, in which its tradename was Aerosil300 was used, and 20mmol / 100g of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane and 20mmol / 100g of  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane, which were dissolved in the same weight of methanol, were dropped simultaneously, in which the former silane was made by the SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBM903, and the later silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 38%. In addition, the adsorption amount before the

surface-treatment was 15%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 253% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.68%.

#### 5 Comparison Example 4

[0041] The surface-modified silica powder was obtained like Example 4 excepting that the dropping amount of  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane to 100g of the silica powder, was 28mmol / 100g, in which said silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020, and the silica powder was synthesized by the vapor phase method, had the specific surface area of 380m<sup>2</sup> / g by the BET method, and its tradename was Aerosil 380S. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 13%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 19%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 68% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.28%.

#### 15 Comparison Example 5

[0042] The surface-modified silica powder was obtained like Example 5 excepting that the dropping amount of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxy silane to 100g of the silica powder, was 28mmol / 100g, in which said silane was made by SHINETSU KAGAKU Co. and its tradename was KBE903, and the silica powder was synthesized by the vapor phase method, had the specific surface area of 200m<sup>2</sup> / g by the BET method and its tradename was Aerosil200CF. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 11%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 10%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 110% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.18%.

#### 25 Comparison Example 6

[0043] The surface-modified silica powder was obtained like Example 6 excepting that the dropping amount of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane and  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane to 100g of the silica powder, were 12mmol / 100g respectively, in which the former silane was made by SHINETSU KAGAKU Co and its tradename was KBE903, and the later silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co and its tradename was SH6020, and the silica powder was synthesized by the vapor phase method, had the specific surface area of 300m<sup>2</sup> / g by the BET method, and its tradename was Aerosil 300. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 12%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 15%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 80% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.23%.

#### 35 Comparison Example 7

[0044] The surface-modified silica powder was obtained like Example 5 excepting that the dropping amount of  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy silane to 100g of the silica powder, was 30mmol / 100g, and hexamethyldisilazane was 5mmol / 100g, in which said silane was made by SHINETSU KAGAKU Co and its tradename was KBE903, and the silica powder was synthesized by the vapor phase method, had the specific surface area of 200m<sup>2</sup> / g by the BET method, and its tradename was Aerosil 200CF. This surface-modified silica powder was hydrophilic, and the adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder could not be measured. The nitrogen content of this silica powder was 0.22g.

#### 40 Comparison Example 8

[0045] The surface-modified fine silica powder was obtained like Example 4 excepting that 100g of the silica powder synthesized by the vapor phase method, having the specific surface area of 150m<sup>2</sup> / g by the BET method, was used, in which its tradename was Aerosil 150, and the dropping amount of  $\gamma$ -(2-aminoethyl) aminopropyltrimethoxy silane was 400mmol / g, in which said silane was made by Dow Corning Toray Silicone Co. and its tradename was SH6020. The adsorption amount of sodium benzenesulfonate to this fine silica powder was 10%. In addition, the adsorption amount before the surface-treatment was 8%, and therefore, the adsorption amount after the surface-treatment was 125% of that before the surface-treatment. Moreover, this surface-modified silica powder was hydrophilic, and the nitrogen content was 0.12%.

Example 7

**[0046]** 25 weight parts of the surface-modified fine silica powder prepared in Example 4 was dispersed in the solution by the wet jet mill to prepare the silica slurry, where the solution comprised 10 weight parts of polyvinyl alcohol made by Kuraray Co. and having the tradename as PVA220, 70 weight parts of water, and 5 weight parts of acetic acid. pH of this slurry solution was 4.5. Moreover, the viscosity was 1 to 15mPa·s at 22°C and the shearing speed of 0.15 to 100 / sec. Water and polyvinyl alcohol were added to this silica slurry solution until that the silica concentration became 13% and polyvinyl alcohol concentration became 10%, and said mixed solution was dispersed by the homogenizer to make the forming liquid of the ink acceptor layer. This forming liquid was coated on a non coated ink-jet paper by the bar coater method to make the layer thickness of 8μm after drying, in which the non coated paper was made by Mitsubishi Paper Mills Ltd. and its tradename was IJ-L. When this paper was printed by using the color ink-jet printer made by Canon Co. and having the tradename as BJJF-600, there were no cracking of coating film and blotting with ink.

Comparison Example 9

**[0047]** The silica slurry solution was prepared like Example 7 excepting that 25 weight parts of the surface-modified fine silica powder prepared in- Comparison Example 4 were used. pH of this solution was 3.9, and the viscosity was measured to be 40 to 160mPa·s by the same process as Example 7. In addition, water and polyvinyl alcohol are added to this silica slurry solution until that the silica concentration was 13% and polyvinyl alcohol concentration was 10%, and said mixed solution was dispersed by the homogenizer to make the forming liquid of the ink acceptor layer. When the paper coated this forming liquid like Example 4 was printed like Example 7, there were no cracking of coating film, but some blotting with ink were observed.

Table 1

No.	Specific Surface Area of Silica	Surface-treatment Reagent		Anion Source Compound	Adsorption Amount of Treated Powder	Adsorption Amount of Untreated Original Powder	Ratio of Adsorption Amounts	Nitrogen Content %
		Kinds	Amount					
Example 1	200	N-β(aminoethyl)-γ-aminopropyltrimethoxy silane	20	Sodium p-toluenesulfonate	22	12	183	0.50
Example 2	380	γ-aminopropyltrimethoxy silane	53	Sodium benzoate	29	15	193	0.56
Example 3	300	γ-aminopropyltrimethoxy silane γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	30 30	Sodium 2-naphthalenesulfonate	14	8	175	0.92
Comparison Example 1	200	γ-aminopropyltrimethoxy silane	8	Sodium p-toluenesulfonate	15	12	125	0.10
Comparison Example 2	380	γ-aminopropyltriethoxy silane	8	Sodium benzoate	19	15	127	0.09
Comparison Example 3	300	γ-aminopropyltrimethoxy silane γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	4 4	Sodium 2-naphthalenesulfonate	10	8	125	0.08
Example 4	380	γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	70	Sodium benzenesulfonate	58	19	305	0.95
Example 5	200	γ-aminopropyltriethoxy silane	32	Sodium benzenesulfonate	17	10	170	0.32
Example 6	300	γ-aminopropyltriethoxy silane γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	20 20	Sodium benzenesulfonate	38	15	253	0.68
Comparison Example 4	380	γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	28	Sodium benzenesulfonate	13	19	68	0.28
Comparison Example 5	200	γ-aminopropyltriethoxy silane	28	Sodium benzenesulfonate	11	10	110	0.18
Comparison Example 6	300	γ-aminopropyltriethoxy silane γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	12 12	Sodium benzenesulfonate	12	15	80	0.23
Comparison Example 7	200	γ-aminopropyltriethoxy silane hexamethyldisilazane	30 5	Sodium benzenesulfonate	—	10	—	0.22
Comparison Example 8	150	γ-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxy silane	40	Sodium benzenesulfonate	10	8	125	0.12

(Note) Specific Surface Area is the value by the BET method (m<sup>2</sup>/g). Amount of Surface-treatment Reagent is mmol/100g. Adsorption Amounts of Treated Powder and Untreated Original Powder are %. Ratio of Adsorption Amounts is the ratio (%) of the adsorption amount after the surface-treatment to the adsorption amount of the original powder before the surface-treatment.

[Effectiveness on industry]

**[0048]** The surface-modified fine silica powder of the present invention has the excellent effect as the mixing material of the printing material. When said fine silica powder is mixed to use for the ink acceptor layer, there are no blotting with ink and cracking of coating film etc., and the excellent printing effect can be obtained. Specifically, in the printing by the ink-jet, there is no blotting with ink, and excellent clear nature and fixing of ink are obtained.

## Claims

1. A surface-modified fine silica powder for adsorbing the anion source compound, wherein the adsorption amount of the anion source compound to the surface-treated fine silica powder is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment.
2. The surface-modified fine silica powder according to claim [1], wherein the anion source compound is the surfonate or the carboxylate, and its adsorption amount is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment.
3. The surface-modified fine silica powder according to claim [1], wherein the anion source compound is sodium benzenesulfonate, and its adsorption amount is more than 15% of the additive amount to the fine silica powder.
4. The surface-modified fine silica powder according to claim [1], wherein the nitrogen content is 0.3 to 1.0%, and the adsorption amount of sodium benzenesulfonate is 15 to 60%, after the surface-treatment.
5. The surface-modified fine silica powder according to any one of claims [1] to [4], wherein the adsorption amount of the anion source compound is made to more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment, by surface-treating with a treatment reagent containing amino group comprising the organic silicon compound having the hydrolysis group or the silanol group combined with silicon atom, and more than one kind of amino group.
6. The surface-modified fine silica powder according to claim [5], wherein the treatment reagent containing amino group is surface-treated with an organosilane shown in the general formula [1] of  $(R1)_n \cdot (R2)SiY(3-n)$ , where R1 is a monovalence hydrocarbon group, R2 is a hydrocarbon group containing more than one kind of the amino group, Y is a hydrolysis group or a hydroxyl group, and n is 0, 1, or 2.
7. The surface-modified fine silica powder according to claim [6], wherein 100g of the fine silica powder is surface-modified under dry-process using more than 10mmol of one or more than two kinds of organosilane shown in the formula [1].
8. The surface-modified fine silica powder according to any one of claims [1] to [7], wherein the original fine silica powder is fumed-silica having the specific surface area of 50 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method.
9. The surface-modified fine silica powder according to any one of claims [1] to [8], wherein said fine silica powder is hydrophilic, and is used as the material of the ink acceptor layer of the printing material.
10. A low viscosity silica slurry comprising the fine silica powder according to claim [1], wherein the adsorption amount of the anion source compound is more than 150% of that of the original powder before the surface-treatment, the specific surface area is 200 to 400m<sup>2</sup> / g by the BET method, nitrogen content is 0.3 to 1.3%, and the viscosity is 1 to 50mPa·s under pH of 3 to 6 and the silica concentration is 15 to 30%.
11. A forming material of the ink acceptor layer containing 5 to 30% of the surface-modified fine silica powder according to any one of claims [1] to [10].
12. An ink jet printing material coated with the liquid comprising the material of the ink acceptor layer according to claim [11].

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> C01B33/18 D21H19/40 B01J20/10 B41M5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C01B33/12-33/193 B41M5/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-178384, A (Canon Inc.), 05 August, 1987 (05.08.87), Full text (Family: none)	1-12
Y	JP, 60-224580, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 08 November, 1985 (08.11.85), Full text (Family: none)	1-12
Y	JP, 58-185405, A (Nippon Aerojiru K.K.), 29 October, 1983 (29.10.83), Full text (Family: none)	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 15 December, 2000 (15.12.00)		Date of mailing of the international search report 16 January, 2001 (16.01.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)





(11) **EP 0 722 992 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**24.07.1996 Patentblatt 1996/30**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C09C 3/12**, C01B 13/22,  
C09C 3/00, C08K 9/06,  
G03G 9/00, A61K 7/00

(21) Anmeldenummer: 95120194.6

(22) Anmeldetag: 20.12.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB**

(30) Priorität: 12.01.1995 DE 19500674

(71) Anmelder: **DEGUSSA AG**  
**D-60311 Frankfurt (DE)**

(72) Erfinder:

- Ettliger, Manfred, Dr.  
D-63791 Karlstein (DE)
- Hartmann, Werner, Dr.  
D-64832 Babenhausen (DE)
- Kerner, Dieter, Dr.  
Nordland Park, New Jersey 07432 (US)
- Meyer, Jürgen, Dr.  
D-79618 Rheinfelden (DE)

(54) **Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung**

(57) Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

- $$\begin{array}{ll}
 \text{(a)} & \text{Organosilane des Types } (\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}), \\
 \text{(b)} & \text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}), \\
 \text{(c)} & \text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}), \\
 \text{(d)} & \text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}), \\
 \text{(e)} & \text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}), \\
 \text{(f)} & (\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}', \\
 \text{(g)} & (\text{R}'')_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}', \\
 \text{(h)} & \text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}', \\
 \text{(i)} & (\text{R})\text{X}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}', \\
 \text{(j)} & (\text{R})_2\text{X Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}', \\
 \text{(k)} & \text{Silazane des Types } \text{R}'\text{R}_2\text{Si-N-SiR}_2\text{R}', \\
 & \quad \quad \quad | \\
 & \quad \quad \quad \text{H}
 \end{array}$$

- (l) Cyclische Polysiloxane,  
(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle.

**EP 0 722 992 A1**

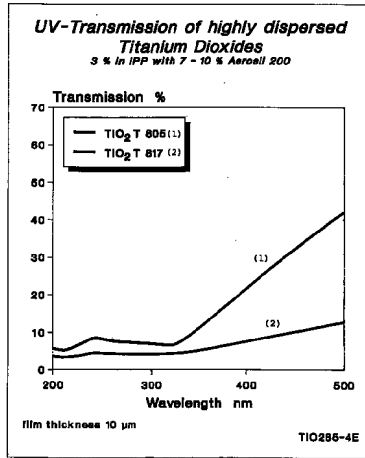


Figure 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, das Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Gegenstand der Erfindung sind oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

(a) Organosilane des Types  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

R = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20

(b) Organosilane des Types  $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

R = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20  
x+y = 3  
x = 1,2  
y = 1,2

(c) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

X = Cl, Br  
n = 1 - 20

(d) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

X = Cl, Br  
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20

(e) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

X = Cl, Br  
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20

(f) Organosilane des Types  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$

R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-  
m = 0,1 - 20  
R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , substituierte Phenylreste)  
 $-\text{C}_4\text{F}_9$ ,  $-\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ ,  $-\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$   
 $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{CH=CH}_2$ ,  
 $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$   
 $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{O})\text{CH}_2$

$-\text{NH-CO-N-CO-}(\text{CH}_2)_5$

$-\text{NH-COO-CH}_3$ ,  $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$   
 $-\text{S}_x\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$

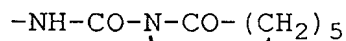
(g) Organosilane des Typs  $(\text{R}'')_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$

R'' = Alkyl  
x+y = 3

x = 1,2

y = 1,2

m = 0,1 bis 20

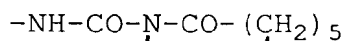
R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

R = Methyl-, Ethyl-

(h) Halogenorganosilane des Types X<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

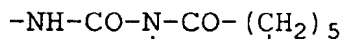
m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>(i) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>XSi(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-

m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>,

wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann

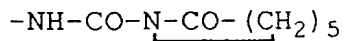
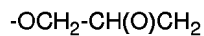
-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>, wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann(j) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>XSi(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

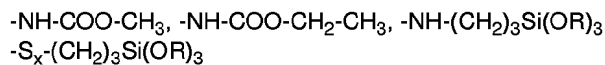
R = Alkyl

m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

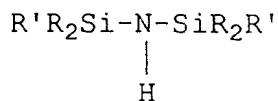


5



(k) Silazane des Types

10



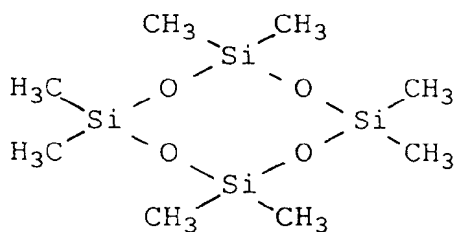
15

R = Alkyl  
R' = Alkyl, Vinyl

20

(l) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5, wobei unter D 3, D 4 und D 5 cyclische Polysiloxane mit 3, 4 oder 5 Einheiten des Typs  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  verstanden wird. Z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4

25

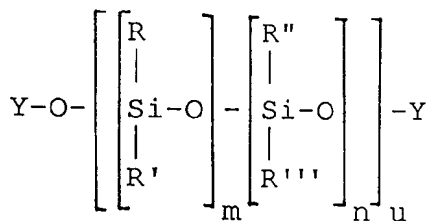


30

35

(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle des Types

40



45

50

m = 0, 1, 2, 3, ... ∞

n = 0, 1, 2, 3, ... ∞

u = 0, 1, 2, 3, ... ∞

Y = CH<sub>3</sub>, H, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> n=1-20

Y = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H

55

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) n=1-20

R = Alkyl, wie C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H

- R' = Alkyl, wie  $C_nH_{2n+1}$ , wobei  $n = 1$  bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste,  $(CH_2)_n-NH_2$ ,  
H
- R'' = Alkyl, wie  $C_nH_{2n+1}$ , wobei  $n = 1$  bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste,  $(CH_2)_n-NH_2$ ,  
H
- 5 R''' = Alkyl, wie  $C_nH_{2n+1}$ , wobei  $n = 1$  bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste,  $(CH_2)_n-NH_2$ ,  
H

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe  $SiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $NbCl_5$ ,  $VOCl_3$ ,  $WOCl_4$ ,  $WCl_6$ ,  $SnCl_4$  und  $GeCl_4$  gemeinsam oder  
10 getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und die pyrogen hergestellten Mischoxide in  
15 einem geeigneten Mischgefäß vorlegt, unter intensivem Mischen die Mischoxide gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsreagenz oder dem Gemisch von mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden tempert.

Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein. Das eingesetzte Oberflächenmodifizierungsreagenz kann in einem geeigneten Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein. Das Mischen und/oder die Temperung kann in einer Schutzgasatmosphäre, wie zum Beispiel Stickstoff, durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe  $SiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $NbCl_5$ ,  $VOCl_3$ ,  $WOCl_4$ ,  $WCl_6$ ,  $SnCl_4$  und  $GeCl_4$  gemeinsam  
25 oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und unter Sauerstoffausschluß möglichst homogen mit Organohalogensilanen vermischt, das Gemisch zusammen mit geringen Wasserdampfmen-  
30 gen und gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas im kontinuierlich ablaufenden Gleichstromverfahren in einem als aufrecht stehenden, rohrförmigen Ofen ausgebildeten Behandlungsraum auf Temperaturen von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 400 bis 600 °C, erhitzt, die festen und gasförmigen Reaktionsprodukte voneinander trennt, die festen Produkte gegebenenfalls nachentsäuert und trocknet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxides als

- Verstärkerfüllstoff in Silikonkautschuk und Gummi
- Ladungsstabilisator und Rieselhilfsmittel in Tonerpulver
- 40 - Rieselhilfsmittel (free-flow-agent)
- Antiblockingmittel, zum Beispiel in Folien
- UV-Blocker, zum Beispiel in Kosmetika
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Lacken

## 45 Beispiele

### *Beispiele für die Herstellung von Mischoxiden*

Die Metallchloride 1 und 2 werden in getrennten Verdampfern verflüchtigt und die Chloriddämpfe mittels Stickstoff in die Mischkammer eines Brenners geleitet. Dort werden sie mit Wasserstoff und getrockneter Luft und/oder Sauerstoff vermischt und in einer Reaktionskammer verbrannt. In der Koagulationsstrecke werden die Reaktionsprodukte auf etwa 110 °C abgekühlt und die entstandenen Mischoxide anschließend mit einem Filter abgeschieden. Durch eine Behandlung der Pulver mit feuchter Luft bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C wird anhaftendes Chlorid entfernt.

Die Reaktionsbedingungen und die Produkteigenschaften für die verschiedenen Mischoxide sind in Tabelle 1  
55 zusammengestellt.

Beispiele für die Herstellung von oberflächenmodifizierten Mischoxiden

Die Reaktionsbedingungen und stöchiometrischen Verhältnisse für die Oberflächenmodifizierung können der Tabelle 2 entnommen werden. Die physikalisch-chemischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Produkteigenschaften einiger Mischoxide

Mischoxid Beispiel	Oxid 1 [g. %]	Oxid 2 [g. %]	Metall- chlorid 1 [g/h]	Metall- chlorid 2 [g/h]	H <sub>2</sub> [l/h]	Luft [l/h]	BET [m <sup>2</sup> /g]	Stampf- dichte [g/l]	Glüh- verlust [%]	Chlorid- gehalt [%]
1	SiO <sub>2</sub> 7,5	TiO <sub>2</sub> 92,5	SiCl <sub>4</sub> 50	TiCl <sub>4</sub> 516	470	3280	95	85	0,6	0,1
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15	SiO <sub>2</sub> 85	AlCl <sub>3</sub> 126	SiCl <sub>4</sub> 778	300	1300	179	104	2,9	0,12
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	TiO <sub>2</sub> 98	FeCl <sub>3</sub> 29	TiCl <sub>4</sub> 1697	525	3079	53	175	1,2	0,3
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7	TiO <sub>2</sub> 93	FeCl <sub>3</sub> 107	TiCl <sub>4</sub> 1613	525	3079	46	185	1,7	0,4
5	SiO <sub>2</sub> 87	ZrO <sub>2</sub> 13	SiCl <sub>4</sub> 1303	ZrCl <sub>4</sub> 135	800	2420	121	48	0,9	0,24
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11	TiO <sub>2</sub> 89	AlCl <sub>3</sub> 188	TiCl <sub>4</sub> 793	448	1276	47	329	0,7	0,16
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25	TiO <sub>2</sub> 75	AlCl <sub>3</sub> 464	TiCl <sub>4</sub> 1269	525	3579	72	120	1,1	0,6
8	TiO <sub>2</sub> 95	ZrO <sub>2</sub> 5	TiCl <sub>4</sub> 1661	ZrCl <sub>4</sub> 78	525	3080	59	218	0,9	0,15

Tabelle 2

Beispiel	Bezeichnung	Mischoxid	Modifizierungsreagenz*	Modifizierungsreagenz [g/100 g Mischoxid]	Wassermenge [g/100 g Mischoxid]	Lösungsmittelmenge [g/100 g Mischoxid]	Temperaturzeit [h]	Temperatur [°C]
9	VT 772	4	1	10	0	0	4	140
10	VT 773	4	2	10	0	0	2	120
11	VT 774	4	3	10	0	0	2, 5	250
12	VT 816	3	1	10	0	0	3	180
13	VT 817	3	2	10	0	0	2	120
14	VT 818	3	3	10	0	0	2, 5	250
15	VT 775	2	1	20	0	0	4	140
16	VT 776	2	2	16	0	0	2	120
17	VT 777	2	3	15	0	0	2	250
18	VT 819	8	1	10	0	0	4	180
19	VT 820	8	2	10	0	0	2	120
20	VT 821	8	3	10	0	0	2, 5	250
21	VT 900	4	2	12	5	0	2, 5	140
22	VT 901	3	2	10	0	10**	2, 5	140
23	VT 747	6	2	5	0	0	2	120
24	VT 748	6	2	10	0	0	2	120
25	VT 749	6	4	10	0	0	2	120
26	VT 750	7	2	10	0	0	2	120
27	VT 751	7	4	10	0	0	2	120
28	VT 719	5	1	10	5	0	3	130
29	VT 734	1	3	10	0	0	2	250

- \* 1 = Hexamethyldisilazan =  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   
 2 = Trimethoxy-octyl-silan =  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$   
 3 = Dimethylpolysiloxan =  $\text{HO}-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right)_n-\text{H}$   
 4 = Trimethoxy-propyl-silan =  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

\*\* = Ethanol



Tabelle 3

Beispiel	Bezeichnung	Spezifische Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g]	Stamp- fdichte [g/l]	Trocknungs- verlust [%]	Glühver- lust [%]	pH-Wert	Kohlenstoff- gehalt [%]
9	VT 772	40	269	0,0	1,3	6,4	0,5
10	VT 773	36	280	0,1	4,7	3,4	3,6
11	VT 774	27	301	0,2	3,9	3,4	2,7
12	VT 816	45	258	0,4	1,1	7,5	0,5
13	VT 817	39	288	0,7	3,9	3,4	3,5
14	VT 818	32	292	0,0	3,6	3,6	2,9
15	VT 775	124	127	0,5	3,4	6,6	1,7
16	VT 776	111	136	1,0	9,5	4,2	5,8
17	VT 777	101	136	0,9	4,7	4,2	2,9
18	VT 819	51	245	0,5	0,7	9,0	0,4
19	VT 820	45	275	0,0	4,4	4,0	3,6
20	VT 821	35	275	0,0	2,3	4,1	2,5
21	VT 900	34	275	0,1	4,9	3,5	3,9
22	VT 901	38	282	0,6	4,0	3,6	3,6
23	VT 747	31	396	0,2	1,7	3,7	2,0
24	VT 748	23	409	0,3	4,8	4,0	3,9
25	VT 749	26	402	0,3	2,3	4,1	1,8
26	VT 750	56	161	0,3	16,8	3,8	3,9
27	VT 751	55	162	0,2	2,7	4,1	2,0
28	VT 719	60	60	0,1	1,1	6,4	1,3
29	VT 734	74	114	0,5	2,5	4,2	2,5

In der in der Figur 1 aufgeführten Absorptionskurve ist das Produkt aus Beispiel 13 (VT 817, Fe-Ti-Mischoxid nachbehandelt mit Si 108 = Trimethoxyoctylsilan) dem Produkt T 805 (pyrogenes TiO<sub>2</sub> nachbehandelt mit Si 108 = Trimethoxyoctylsilan) gegenübergestellt. Wie man erkennen kann, zeigt T 817 eine deutlich stärkere Absorption insbesondere im UV-A-Bereich, was einen Vorteil in der Anwendung in Sonnenschutzmitteln darstellt.

Die Absorptionskurve wurde wie folgt ermittelt:

Die Oxide wurden 3 %ig in Isopropylpalmitat dispergiert. Mit Hilfe von Aerosil 200 wurden die Dispersionen stabilisiert. Anschließend wurde die Transmission zwischen 200 und 500 nm in einer Schichtdicke von 10 µm gemessen.

### Patentansprüche

1. Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

(a) Organosilane des Types (RO)<sub>3</sub>Si(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)

R = Alkyl

n = 1 - 20

(b) Organosilane des Types  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$

R = Alkyl  
 R' = Alkyl  
 n = 1 - 20  
 x+y = 3  
 x = 1,2  
 y = 1,2

(c) Halogenorganosilane des Types  $X_3Si(C_nH_{2n+1})$

X = Cl, Br  
 n = 1 - 20

(d) Halogenorganosilane des Types  $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$

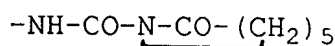
X = Cl, Br  
 R' = Alkyl  
 n = 1 - 20

(e) Halogenorganosilane des Types  $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$

X = Cl, Br  
 R' = Alkyl  
 n = 1 - 20

(f) Organosilane des Types  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

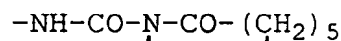
R = Alkyl  
 m = 0,1 - 20  
 R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ , substituierte Phenylreste)  
 $-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,  
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$   
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$



$-NH-COO-CH_3$ ,  $-NH-COO-CH_2-CH_3$ ,  $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$   
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

(g) Organosilane des Typs  $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$

R'' = Alkyl  
 x+y = 3  
 x = 1,2  
 y = 1,2  
 m = 0,1 bis 20  
 R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ , substituierte Phenylreste)  
 $-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,  
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$   
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$



# EP 0 722 992 A1

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

R = Methyl-, Ethyl-

5 (h) Halogenorganosilane des Types X<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

10 -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

15 
$$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{(CH}_2\text{)}_5$$

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

20 (i) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br

R = Alkyl

25 m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

30 -OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

$$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{(CH}_2\text{)}_5$$

35 -NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

(j) Halogenorganosilane des Types (R)<sub>2</sub>X Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

40 X = Cl, Br

R = Alkyl

m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte Phenylreste)

-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>

45 -NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,

-OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>

-OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

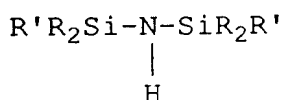
$$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{(CH}_2\text{)}_5$$

50 -NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

-S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>

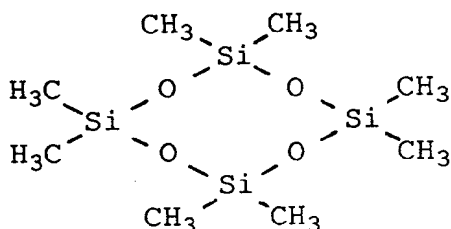
55

(k) Silazane des Types

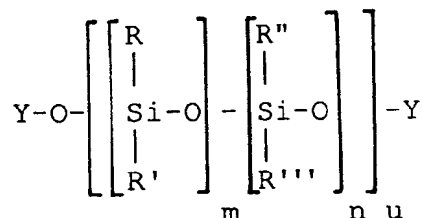


R = Alkyl  
R' = Alkyl, Vinyl

(l) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5 z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4



(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle des Types



m = 0,1,2,3,...∞

n = 0,1,2,3,...∞

u = 0,1,2,3,...∞

Y = CH<sub>3</sub>, H, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> n=1-20Y = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>), Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) n=1-20R = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, HR' = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, HR'' = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, HR''' = Alkyl, Aryl, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - NH<sub>2</sub>, H

2. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxiden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe SiCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NbCl<sub>5</sub>, VOCl<sub>3</sub>, WOCl<sub>4</sub>, WCl<sub>6</sub>, SnCl<sub>4</sub> und GeCl<sub>4</sub> gemeinsam oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und die pyrogen hergestellten Mischoxide in einem geeigneten Mischgefäß vorlegt, unter intensivem Mischen die Mischoxide gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsreagenz oder dem Gemisch von mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien

besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden tempert.

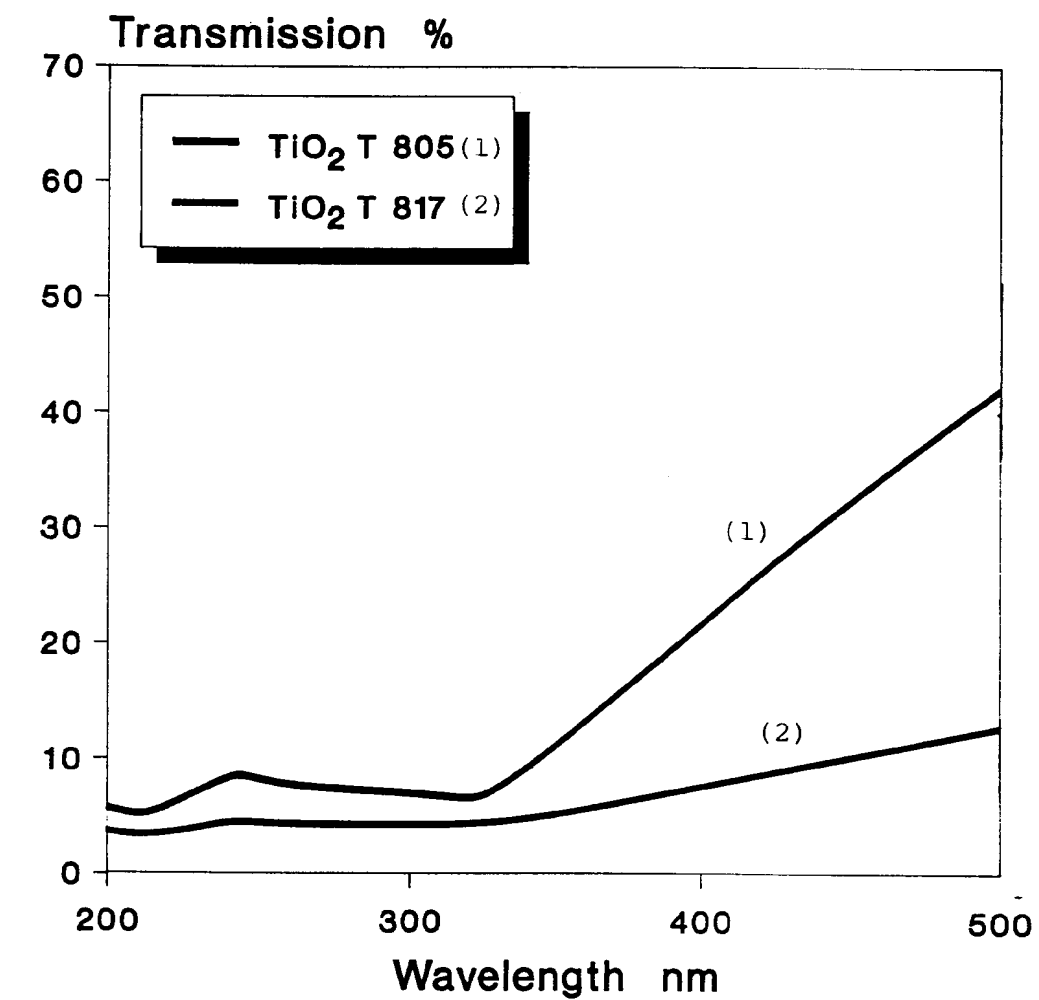
3. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxiden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{WOCl}_4$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{GeCl}_4$  gemeinsam oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und unter Sauerstoffausschluß möglichst homogen mit Organohalogensilanen vermischt und das Gemisch zusammen mit geringen Wasserdampfmengen und gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas im kontinuierlich ablaufenden Gleichstromverfahren in einem als aufrecht stehenden, rohrförmigen Ofen ausgebildeten Behandlungsraum auf Temperaturen von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 400 bis 600 °C, erhitzt, die festen und gasförmigen Reaktionsprodukte voneinander trennt, die festen Produkte gegebenenfalls nachentsäuert und trocknet.

4. Verwendung des oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxides nach Anspruch 1 als

- Verstärkerfüllstoff in Silikonkautschuk und Gummi
- Ladungsstabilisator und Rieselhilfsmittel in Tonerpulver
- Rieselhilfsmittel (free-flow-agent)
- Antiblockingmittel, zum Beispiel in Folien
- UV-Blocker, zum Beispiel in Kosmetika
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Lacken

# *UV-Transmission of highly dispersed Titanium Dioxides*

*3 % in IPP with 7 - 10 % Aerosil 200*



film thickness 10  $\mu\text{m}$

TiO285-4E

F i g u r e 1



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 12 0194

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB-A-1 031 764 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) * das ganze Dokument *	1,3	C09C3/12 C01B13/22 C09C3/00 C08K9/06 G03G9/00 A61K7/00
X	DE-A-19 16 360 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) * Seite 16 - Seite 17 *	1,3,4	
A	DE-A-37 07 226 (WACKER-CHEMIE) * Seite 2 *	1,3	
X	FR-A-2 196 376 (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) * das ganze Dokument *	1-4	
A	EP-A-0 373 426 (BAYER) * Seite 3 *	1-4	
A	DD-A-33 175 (VEB FARBFABRIK) * Beispiel 4 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C09C C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6.Mai 1996	Prüfer LIBBERECHT, E
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 953 591 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
03.11.1999 Patentblatt 1999/44

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08G 77/26**

(21) Anmeldenummer: **99104746.5**

(22) Anmeldetag: **06.03.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **28.04.1998 DE 19818923**

(71) Anmelder:  
**Degussa-Hüls Aktiengesellschaft  
60287 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Mack, Helmut, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)**  
• **Barfurth, Dieter  
79618 Rheinfelden (DE)**  
• **Edelmann, Roland  
79664 Wehr (DE)**

- **Frings, Albert-Johannes, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)**
- **Horn, Michael, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)**
- **Jenkner, Peter, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)**
- **Laven, Ralf, Dr.  
79739 Schwörstadt (DE)**
- **Monkiewicz, Jaroslaw, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)**
- **Standke, Burkhard, Dr.  
79540 Lörrach (DE)**

(74) Vertreter: **Olbricht, Gerhard Dr.  
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft  
Patente - Marken  
Bau 1042 - PB 15  
45764 Marl (DE)**

(54) **Stabile Zusammensetzungen wasserlöslicher, Amino- und Alkenyl-funktioneller Organosiloxane, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, die erhältlich ist durch Umsetzen

Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung sowie ihre Verwendung.

- a) von einem in Wasser löslichen, Amino-funktionellen Alkoxysilan mit mindestens einem in Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan
- b) durch Zusatz von Wasser und
- c) Entfernen des Alkohols, der während der Durchführung von Schritt b) entsteht, aus dem vorliegenden Gemisch,

wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser mindestens in solchen Mengen bei der Umsetzung eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird und die Zusammensetzung während und/oder nach der Umsetzung einen pH-Wert von 2 bis 6 besitzt, wobei die Einstellung des pH-Werts durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure erfolgt. Ferner offenbart die vorliegende Erfindung ein

**EP 0 953 591 A1**



## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, die erhältlich ist durch Umsetzen

- a) von einem in Wasser löslichen, Amino-funktionellen Alkoxysilan mit mindestens einem in Wasser unlöslichen Alkoxysilan
- b) durch Zusatz von Wasser, gegebenenfalls unter Zugabe einer organischen oder anorganischen Säure, und
- c) Entfernen des Alkohols, der während der Durchführung von Schritt b) entsteht, aus dem vorliegenden Gemisch,

wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser mindestens in solchen Mengen bei der Umsetzung eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird, ferner ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

[0002] Es ist bekannt, daß Zusammensetzungen Wasser-basierender Organopolysiloxane in der Regel vollständig hydrolysierte und oligomerisierte Organosilaneinheiten enthalten, wobei die Alkoxygruppen der bei der Synthese eingesetzten Organoalkoxysilane praktisch vollständig durch OH-Gruppen substituiert sind. Insbesondere solche Organopolysiloxan-haltigen Systeme auf Wasserbasis finden vermehrt Anwendung, da diese Systeme im wesentlichen frei von Lösemitteln sind und auch bei Verdünnen mit Wasser sowie bei Applikation praktisch keine Alkohole durch Hydrolyse freisetzen.

[0003] EP-OS 0 716 127 und EP-OS 0 716 128 offenbaren Organopolysiloxanhaltige Zusammensetzungen auf Wasserbasis, für deren Herstellung neben einem sogenannten „Trägersilan“, einem wasserlöslichen Aminoalkoxysilan, und nicht wasserlöslichen Alkylalkoxysilanen sowie Ureidoalkoxysilane in einem weiten pH-Wert-Bereich von 1 bis 11 hydrolytisch oligomerisiert werden und der bei der Umsetzung entstandene Alkohol aus dem Reaktionsgemisch im wesentlichen entfernt wird.

[0004] Solche Zusammensetzungen sind in der Regel klare und lagerstabile Flüssigkeiten mit einem Flammpunkt von mehr als 70 °C und finden ein weites Anwendungsfeld, u. a. für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Polymerdispersionen und Emulsionen, für die Silanisierung von Oberflächen und vieles mehr. Jedoch erfordert gerade die Einstellung rheologischer Eigenschaften sowie die Modifizierung der Eigenschaften von Oberflächen ein besonders auf das zu modifizierende Produkt abgestimmtes Agens. So werden in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung Nr. 196 39 782.0 Amino-, Glycidether-, Acryl- sowie Methacryl-funktionelle Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Wasserbasis offenbart.

[0005] Ferner lehrt EP 0 675 128 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, indem man ein in Wasser lösliches, Amino-funktionelles Alkoxysilan mit einem in Wasser unlöslichen, Vinyl-funktionellen Alkoxysilan unter Zugabe von Wasser umsetzt und den dabei entstehenden Alkohol aus dem vorliegenden Gemisch entfernt, wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser bei der Umsetzung in solchen Mengen eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen, so daß bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird.

[0006] Solche Zusammensetzungen wasserlöslicher Organosiloxane finden u. a. als Haftvermittler in Compounds eine kommerzielle Anwendung. Hierfür werden Füllstoffe sowie Pigmente in meist aufwendigen Verfahren silanisiert. Oft ist es erforderlich, oberflächenmodifizierte Füllstoffe auf Horde zu trocknen und anschließend durch energieintensive Maßnahmen wieder zu zerkleinern. Der Einsatz einer Sprühtrocknung als denkbare Alternative für eine Hordentrocknung erfordert eine pumpfähige Masse, der jedoch häufig große Mengen an Verarbeitungshilfsmitteln zur Einstellung der Rheologie zugesetzt werden müssen.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine weitere stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane bereitzustellen. Ein besonderes Anliegen der Erfindung war es, solche Zusammensetzungen in vorteilhafter Weise bei der Silanisierung von Füllstoffen bzw. Pigmenten einzusetzen.

[0008] Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

[0009] Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, die erhältlich ist durch Umsetzen

- a) von einem in Wasser löslichen, Amino-funktionellen Alkoxysilan, vorzugsweise ein 3-Aminopropyltrialkoxysilan, mit mindestens einem in Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan, vorzugsweise ein Vinyltrialkoxysilan,
- b) durch Zusatz von Wasser und
- c) Entfernen des Alkohols, der während der Durchführung von Schritt b) entsteht, aus dem vorliegenden Gemisch,

wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser mindestens in solchen Mengen bei der Umsetzung eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und die Zusammensetzung einen pH-Wert von 2 bis 6, vorzugsweise einen pH-Wert von 3 bis 5, besonders bevorzugt einen pH-Wert von 3,5 bis 5, ganz besonders bevorzugt einen pH-Wert von 3,5 bis 4,5, besitzt, wobei die Einstellung des pH-Werts durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure, vorzugsweise Ameisensäure, Essigsäure, HCl, HNO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, erfolgt, in besonders vorteilhafter Weise auch geeignet ist, die Verarbeitungsbedingungen bei der Silanisierung eines Füllstoffs zu verbessern, wobei eine Mischung aus Füllstoff (z. B. Aluminiumhydroxid), Wasser und einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung unter Rühren bereits nach wenigen Minuten eine signifikante Viskositätserniedrigung erfährt, so daß die anfängliche Paste nun in einem dünnflüssigen Zustand ohne Probleme in einfacher und wirtschaftlicher Weise über eine Pumpe beispielsweise einem Sprühtrockner zugeführt werden kann.

**[0010]** Darüber hinaus besitzen Füllstoffe bzw. Pigmente, die unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung silanisiert werden, in vorteilhafter Weise auch funktionelle Eigenschaften, die insbesondere auch in Anstrichfarben, Lacken, Klebstoffen, Dichtungsmassen, Polymermassen sowie Compounds zum Tragen kommen.

**[0011]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, die erhältlich ist durch Umsetzen

a) von einem in Wasser löslichen, Amino-funktionellen Alkoxysilan mit mindestens einem in Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan

b) durch Zusatz von Wasser und

c) Entfernen des Alkohols, der während der Durchführung von Schritt b) entsteht, aus dem vorliegenden Gemisch,

wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser mindestens in solchen Mengen bei der Umsetzung eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird und die Zusammensetzung einen pH-Wert von 2 bis 6 besitzt, wobei die Einstellung des pH-Werts während und/oder nach der Umsetzung durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure erfolgt.

**[0012]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können mit Wasser beliebig verdünnt werden. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen Gehalt an Organosiloxanen von 1 bis 150 g Si/kg, vorzugsweise 60 bis 130 g Si/kg, besonders vorzugsweise 90 bis 120 g Si/kg, auf und werden im allgemeinen auch so verwendet.

**[0013]** Darüber hinaus ist es von Vorteil, daß auch der Flammpunkt erfindungsgemäßer Zusammensetzungen im allgemeinen über 70 °C liegt, wobei der Gehalt an Alkohol üblicherweise weniger als 1 % beträgt, so daß auch die Anwendung erfindungsgemäßer wasserbasierender Zusammensetzung in besonders vorteilhafter Weise durchgeführt werden kann. Bevorzugt sind solche Zusammensetzungen, die Alkohol, beispielsweise Methanol oder Ethanol, in Mengen von 0,3 bis 0,1 Gew.-%, besonders vorzugsweise weniger als 0,1 Gew.-%, enthalten.

**[0014]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen stabilen Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, indem man ein in Wasser lösliches, Amino-funktionelles Alkoxysilan mit mindestens einem in Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan unter Zugabe von Wasser und gegebenenfalls unter Zusatz einer organischen oder anorganischen Säure umsetzt und den dabei entstehenden Alkohol aus dem vorliegenden Gemisch entfernt, wobei das Aminofunktionelle Alkoxysilan und das Wasser bei der Umsetzung mindestens in solchen Mengen eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird, und wobei der pH-Wert der Zusammensetzung während und/oder nach der Umsetzung durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure auf einen Wert von 2 bis 6 eingestellt wird.

**[0015]** Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man als Amino-funktionelles Alkoxysilan vorzugsweise mindestens eines aus der Reihe 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, triaminofunktioneller Propyltrimethoxysilane, triaminofunktioneller Propyltriethoxysilane, 3-Aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropylmethyl-diethoxysilan, triaminofunktioneller Propyl-methyl-dimethoxysilane und triaminofunktioneller Propyl-methyl-diethoxysilane ein.

**[0016]** Ferner setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Alkenylfunktionelles Alkoxysilan vorzugsweise mindestens eines aus der Reihe Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxy-ethoxy)silan und Vinyltrichlorsilan ein.

**[0017]** Im allgemeinen können als Edukte für das erfindungsgemäße Verfahren Reinstprodukte bis hin zu technischen Qualitäten der bevorzugten Alkoxysilane eingesetzt werden. Geeigneterweise setzt man für das erfindungsgemäße Verfahren Edukte mit einer Reinheit von mehr als 90 % ein.

**[0018]** Im allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren derart aus, daß man mindestens ein Amino-funktionelles Alkoxysilan, beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan, und mindestens ein Alkenyl-funktionelles Alkoxysilan, beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, und gegebenenfalls eine Säure, beispielsweise Ameisensäure, sowie Wasser, das man vorteilhafterweise in einem Molverhältnis zu dem obengenannten Amino-funktionellen Alkoxysilan von 5 : 1 bis 1 : 1 einsetzt, unter guter Durchmischung und pH-Wert-Kontrolle bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 90 °C zusammenbringt, umsetzen läßt und den dabei entstehenden Alkohol gegebenenfalls unter vermindertem Druck aus dem System entfernt, wobei man so abgeführte Alkoholmengen in gleichem Umfang durch Wasser, das gegebenenfalls angesäuert ist, ersetzen kann. Vorzugsweise gibt man die Säure während und/oder nach der Umsetzung zu, so daß das erfindungsgemäße Produkt einen pH-Wert im Bereich zwischen 2 und 6 aufweist.

**[0019]** Geeigneterweise setzt man hierbei eine einwertige Säure, beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, HCl oder HNO<sub>3</sub>, ein. Eine so erhaltene, klare Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane ist im allgemeinen über einen Zeitraum von bis zu 6 Monaten und in besonders vorteilhafter Weise auch darüber hinaus stabil. Die hier vorliegenden Organosiloxane weisen nach allgemeinem chemischen Verständnis einen Oligomerisierungsgrad zwischen 2 und 100 auf, wobei an jedem Silicium im Organosiloxan eine funktionelle Gruppe gebunden ist und das molare Verhältnis der im Organosiloxan enthaltenen, funktionellen Aminoalkyl- und Alkenyl-Gruppen vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 1, besonders vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 1, beträgt. Vorzugsweise liegt der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad besagter Organosiloxane in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei 2 bis hin zu 50, besonders vorzugsweise bei 2 bis 20, ganz besonders vorzugsweise bei 3 bis 20.

**[0020]** Erfindungsgemäße Zusammensetzungen finden im allgemeinen bei der Silanisierung vorwiegend mineralischer Oberflächen, insbesondere von Füllstoffen und Pigmenten, Anwendung - so z. B. für Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxide, z. B. Brucit, pyrogene oder gefällte Kieselsäure, Titandioxid, Carbonate, wie Kreide, Calcium- sowie Bariumsulfat, Silicate, wie Talkum, Kaolin, Glimmer, z. B. Muscovit, Wollastonit, Glasfasern, Glaskugeln, Ruß, um nur einige Beispiele zu nennen.

**[0021]** Besagte Füllstoffe oder Pigmente, die vorteilhaft unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung silanisiert sind, können beispielsweise in Klebstoffen, Dichtungsmassen, Polymermassen sowie Compounds, Anstrichfarben und Lacken eingesetzt werden.

**[0022]** Somit ist auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung für die Silanisierung von Oberflächen, insbesondere für die Modifizierung von Pigmenten und Füllstoffen, Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0023]** Ferner bewirken erfindungsgemäße Zusammensetzungen bei der Silanisierung von Füllstoffen, beispielsweise bei Aluminiumhydroxid, neben einer Modifizierung der Eigenschaften, einen deutlichen Vorteil bei der Durchführung eines Verfahrens zur Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten - das Gegenstand einer Parallelanmeldung ist -, wobei eine Paste eines zu silanisierenden Pigments bzw. Füllstoffs durch Zusatz vergleichsweise geringer Mengen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung und einer damit verbundenen, gleichzeitigen Viskositätsminderung in einfacher und wirtschaftlicher Weise beispielsweise einer vorteilhaften Weiterverarbeitung durch Sprühtrocknung zugänglich gemacht werden kann.

**[0024]** Auch zeigen Untersuchungen, bei denen einer 60%igen „Kreide-Paste“ 1 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil der Paste, erfindungsgemäße Zusammensetzung zugesetzt werden, eine überaus starke Viskositätsniedrigung auf weniger als 6 % der Anfangsviskosität. Darüber hinaus wurde gefunden, daß sich das filtrierte und bei 110 °C getrocknete, silanierte Produkt beispielsweise in Pentan in hervorragender Weise suspendieren läßt, während unbehandelte Kreide „Klumpen“ bildet.

**[0025]** Bevorzugt werden erfindungsgemäße Zusammensetzungen somit auch in vorteilhafter Weise für die Herstellung silanisierter Füllstoffe oder Pigmente verwendet, die eine Verringerung der Viskosität Füllstoff- oder Pigmenthaltiger Zubereitungen oder eine Verbesserung der Suspendierbarkeit besagter Füllstoffe oder Pigmente in Lösemitteln bewirken.

**[0026]** Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

#### Vergleichsbeispiel A

**[0027]** Herstellung eines wasserlöslichen Co-Hydrolysats aus 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) und Vinyltrimethoxysilan (VTMO): 297,6 g (1,346 mol) AMEO und 79,4 g (0,536 mol) VTMO werden in einem Rührreaktor mit Destilliervorrichtung vorgelegt. 600,0 g deionisiertes Wasser werden über eine Dosiervorrichtung innerhalb einer Stunde zudosiert. Dabei steigt die Temperatur auf ca. 40 °C an. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Danach wird ein Alkohol/Wasser-Gemisch unter Vakuum abdestilliert und gleichzeitig durch Wasser ersetzt [Druck: 250 bis 133 mbar; T (Sumpf): 50 °C]. Wenn die Kopftemperatur ca. 50 °C beträgt und das Kopfprodukt nur noch Wasser enthält, wird die Destillation beendet.

**[0028]** Eine so erhaltene Zusammensetzung weist in der Regel einen pH-Wert zwischen 10 und 11 sowie einen Alkoholgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% auf und besitzt eine Lagerstabilität von rd. 6 Monaten.

Beispiel 1

**[0029]** Herstellung eines wasserlöslichen Co-Hydrolysats aus 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) und Vinyltrimethoxysilan (VTMO): 442,2 g (2,0 mol) AMEO und 296,2 g (2,0 mol) VTMO werden in einem Rührreaktor mit Destilliervorrichtung vorgelegt. 144,0 g Wasser (2,0 mol/mol Si) werden über eine Dosiervorrichtung innerhalb von 10 Minuten zudosiert. Dabei steigt die Temperatur von Raumtemperatur auf ca. 60 °C. Der Ansatz wird eine Stunde gerührt. Danach werden 119,1 g 85%ige Ameisensäure (1,1 mol/mol AMEO) im Zeitraum von einer Stunde zugegeben. Die Temperatur steigt hierbei auf ca. 65 °C an. Der Hydrolysealkohol wird unter Vakuum abdestilliert und gleichzeitig durch Wasser ersetzt [Druck: 250 bis 133 mbar, T (Sumpf): 42 bis 53 °C]. Wenn die Kopftemperatur ca. 50 °C beträgt und das Kopfprodukt nur noch Wasser enthält, wird die Destillation beendet, und das Produkt wird mit Wasser auf ein Gewicht von 923,0 g eingestellt.

**[0030]** Die so hergestellte Zusammensetzung weist einen pH-Wert zwischen 4 und 5 sowie einen Alkoholgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% auf und besitzt in besonders vorteilhafter Weise eine Lagerstabilität von 12 Monaten.

Vergleichsbeispiel B

**[0031]** 500 g Aluminiumhydroxid - nachfolgend kurz ATH genannt - (Martinal® 0L-107) und 500 g VE-Wasser werden mit einem Hochleistungsrührer innig zu einer Paste vermischt, unter Rühren 1 Gew.-% des Produkts aus Vergleichsbeispiel A, bezogen auf ATH, portionsweise zugegeben und jeweils nach einer Zeit von 3 Minuten mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeters (Typ Rotationsviskosimeter RVT, Spindel 5/6) die Viskosität gemessen, vgl. Tabelle 1.

Beispiel 2

**[0032]** Das Vergleichsbeispiel B wird in entsprechender Weise unter Einsatz des Produkts aus Beispiel 1 wiederholt, vgl. Tabelle 1.

**[0033]** Der Vergleich zeigt, daß die Viskosität der anfänglichen ATH-Paste bereits durch vergleichsweise geringe Mengen des erfindungsgemäßen Produkts aus Beispiel 1 gegenüber dem Produkt aus Vergleichsbeispiel A in sehr wirkungsvoller und anschaulicher Weise gesenkt werden kann.

Tabelle 1

Viskositätstitration ATH (50%ige Aufschlämmung in Wasser) mit Produkt aus Beispiel 1 bzw. Vergleichsbeispiel A					
zugegebene Menge Produkt aus Beispiel 1 [% berechnet auf ATH]	gemessene Viskositäten nach 3 min Einrühren [mPa s]	Spindeldrehzahl [U/min]	zugegebene Menge Produkt aus Vergleichsbeispiel A [% berechnet auf ATH]	gemessene Viskositäten nach 3 min Einrühren [mPa s]	Spindeldrehzahl [U/min]
0,0	95.000	10	0,0	95.000	10
0,5	14.000	10	2,0	25.000	10
0,75	10.000	10	4,0	19.000	10
1,0	1.400	10	6,0	15.000	10
1,25	150	10	8,0	14.000	10

Vergleichsbeispiel C

**[0034]** Das Vergleichsbeispiel B wird in entsprechender Weise unter Einsatz von Kreide (OMYALITE® 50) wiederholt, vgl. Tabelle 2.

Beispiel 3

**[0035]** Das Vergleichsbeispiel C wird in entsprechender Weise unter Einsatz von Produkt aus Beispiel 1 wiederholt, vgl. Tabelle 2.

**[0036]** Auch hier zeigt sich bereits nach wenigen Minuten eine signifikante Viskositätserniedrigung. Die anfängliche

„Kreide-Paste“ wird bereits nach Zugabe vergleichsweise geringer Mengen an Produkt aus Beispiel 1 dünnflüssig, läßt sich ohne Probleme pumpen und im Laborsprühtrockner trocknen.

Tabelle 2

Viskositätstiteration Kreide (50%ige Aufschlämmung in Wasser) mit Produkt aus Beispiel 1 bzw. Vergleichsbeispiel A					
zugegebene Menge Produkt aus Beispiel 1 [% berechnet auf Kreide]	gemessene Viskositäten nach 3 min Einrühren [mPa s]	Spindeldrehzahl [U/min]	zugegebene Menge Produkt aus Vergleichsbeispiel A [% berechnet auf Kreide]	gemessene Viskositäten nach 3 min Einrühren [mPa s]	Spindeldrehzahl [U/min]
0,0	3.800	10	0,0	3.800	10
0,5	2.000	10	1,0	2.400	10
0,75	100	10	2,0	2.100	10
1,0	100	10	5,0	1.500	10

## Patentansprüche

### 1. Stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, die erhältlich ist durch Umsetzen

- von einem in Wasser löslichen, Amino-funktionellen Alkoxysilan mit mindestens einem in Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan
- durch Zusatz von Wasser und
- Entfernen des Alkohols, der während der Durchführung von Schritt b) entsteht, aus dem vorliegenden Gemisch,

wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser mindestens in solchen Mengen bei der Umsetzung eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird, und die Zusammensetzung einen pH-Wert von 2 bis 6 besitzt, wobei die Einstellung des pH-Werts während und/oder nach der Umsetzung durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure erfolgt.

### 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch einen pH-Wert von 3 bis 5.

### 3. Zusammensetzung nach Anspruch 2 gekennzeichnet durch einen pH-Wert von 3,5 bis 4,5.

### 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 gekennzeichnet durch einen Gehalt an Organosiloxan von 1 bis 150 g Si/kg.

### 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß an jedem Silicium im Organosiloxan eine funktionelle Gruppe gebunden ist.

### 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der im Organosiloxan enthaltenen, funktionellen Aminoalkyl- und Alkenyl-Gruppen 5 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad des Organosiloxans zwischen 2 und 100 liegt.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Zusammensetzung Alkohol in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-% enthält.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Flammpunkt der Zusammensetzung über 70 °C liegt.

10. Verfahren zur Herstellung einer stabilen Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 9, indem man ein in Wasser lösliches, Amino-funktionelles Alkoxysilan mit mindestens einem in Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan unter Zugabe von Wasser und gegebenenfalls unter Zusatz einer organischen oder anorganischen Säure umsetzt und den dabei entstehenden Alkohol aus dem vorliegenden Gemisch entfernt, wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser bei der Umsetzung mindestens in solchen Mengen eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird, und wobei der pH-Wert der Zusammensetzung während und/oder nach der Umsetzung durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure auf einen Wert von 2 bis 6 eingestellt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Amino-funktionelles Alkoxysilan mindestens eines aus der Reihe 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, triaminofunktioneller Propyltrimethoxysilane, triaminofunktioneller Propyl-methyl-dimethoxysilane, triaminofunktioneller Propyltriethoxysilane und triaminofunktioneller Propyl-methyl-diethoxysilane einsetzt.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man als Alkenyl-funktionelles Alkoxysilan mindestens eines aus der Reihe Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan oder Vinyltrichlorsilan einsetzt.

13. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 für die Silanisierung von Oberflächen.

14. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 für die Modifizierung der Eigenschaften von Füllstoffen und Pigmenten.

15. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 für eine Verringerung der Viskosität Füllstoff- oder Pigment-haltiger Zubereitungen.

16. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 für eine Verbesserung der Suspendierbarkeit von Füllstoffen oder Pigmenten in Lösemitteln.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 10 4746

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	EP 0 675 128 A (HULS AMERICA INC) 4. Oktober 1995 * Ansprüche 1-25; Beispiel 2 *	1-16	C08G77/26
A,D	EP 0 716 127 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 12. Juni 1996 * Ansprüche 1-17 *	1-16	
A,D	EP 0 716 128 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 12. Juni 1996 * Ansprüche 1-18 *	1-16	
A	EP 0 832 911 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 1. April 1998 * Ansprüche 1-19 *	1-16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08G C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>6. Juli 1999</b>	Prüfer <b>Hoffmann, K</b>
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P44003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 4746

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-07-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0675128	A	04-10-1995	KEINE		
EP 0716127	A	12-06-1996	DE	4443824 A	13-06-1996
			CA	2164678 A	10-06-1996
			FI	955884 A	10-06-1996
			JP	8208997 A	13-08-1996
			NO	955000 A	10-06-1996
			US	5629400 A	13-05-1997
			ZA	9510426 A	04-07-1996
EP 0716128	A	12-06-1996	DE	4443825 A	13-06-1996
			CA	2164679 A	10-06-1996
			FI	955885 A	10-06-1996
			JP	8208998 A	13-08-1996
			NO	954999 A	10-06-1996
			US	5679147 A	21-10-1997
			ZA	9510425 A	18-06-1996
EP 0832911	A	01-04-1998	DE	19639782 A	02-04-1998
			CA	2216825 A	27-03-1998
			JP	10110101 A	28-04-1998
			US	5885341 A	23-03-1999

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82